Optisch aktive Dithiophosphonsäureester, Derivate, Metallkomplexe und die enantioselektive Adduktbildung ihrer Nickelkomplexe mit chiralen Basen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Rolf Nilges
aus Büttgen

Düsseldorf 1987

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543909_0063

Optisch aktive Dithiophosphonsäureester, Derivate, Metallkomplexe und die enantioselektive Adduktbildung ihrer Nickelkomplexe mit chiralen Basen

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Diplom - Chemiker Rolf Nilges

aus Büttgen

Düsseldorf 1987

Referent :	Prof. Dr. W. Kuchen
Korreferent :	Prof. Dr. G. Hägele
Tag der mündlichen Prüfung :	22. April 1987

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. W. Kuchen

ausgeführt.

Für die vielseitige und interessante Themenstellung, seine wertvollen Anregungen und die stets kritischen und daher um so hilfreicheren Diskussionen möchte ich ihm von Herzen danken.

Mein Dank gilt ebenso Herrn Prof. Dr. G. Hägele für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Gliederung

1. Einleitung und Problemstellung 1

1.1. Nomenklatur und Absolute Konfiguration der chiralen Substituenten 8

1.2. Nomenklatur der substituierten Dithiophosphonsäureester 10

2. Synthese der 4-Methoxyphenyl-O-terpenyldithiophosphonsäureester 11

2.1. Umsetzung der Terpenole mit 4-Methoxyphenylperthiophosphonsäureanhydrid 11

2.1.1. Darstellung und Eigenschaften der Dithiophosphonsäureester 11

2.1.2. Darstellung und Eigenschaften der Triethylammoniumdithiophosphonate 13

2.2. Bis-(4-methoxyphenyl-O-terpenyl-dithiophosphonato)-nickel(II)komplexe 19

2.2.1. Darstellung und Eigenschaften 19

2.2.2. Enantiospezifische Bildung von Diaddukten mit Ephedrin 21

3. Fixierung eines geeigneten optisch aktiven Bis-(dithiophosphonato)nickel(II)komplexes an einem inerten Trägermaterial 38

3.1. Wahl des Trägermaterials, der Fixierungsart und eines geeigneten chiralen Substituenten 38

3.2. Synthese und Eigenschaften des (S) O-(Methoxycarbonyl-phenyl)-methyl-4-methoxyphenyl-dithiophosphonsäureesters und seiner Ammoniumsalze 43

3.2.1. Darstellung und Eigenschaften des Dithiophosphonsäureesters 43

3.2.2. Die Alkylammoniumdithiophosphonate 45

3.3. Bis-((S) O-methoxycarbonyl-phenyl-methyl-4-methoxyphenyl-dithiophosphonato)nickel(II) 49

3.4. 4-Methoxyphenyl-(S) O-(N-propylcarbamid-phenyl)methyl-dithiophosphonat 53

3.5. Darstellung und Fixierung des Tetramethylammonium-4-methoxyphenyl-(S)-O-[N-(ω-trimethoxysilyl)-propylcarbamid-phenyl]-methyl-dithiophosphonats 56
3.5.1. Darstellung und Eigenschaften 56
3.5.2. Charakterisierung und Eigenschaften des modifizierten Trägers 61
3.5.3. Untersuchungen zur Enantioselektivität des chiral modifizierten Trägers 68
3.5.4. Eignung des chiral modifizierten Trägers zur chromatographischen Trennung von racemischem 3(2-Butyl)pyridin 73

4. Untersuchungen zur enantiospezifischen Bildung von Monoaddukten eines chiralen Dithiophosphonato-nickelkomplexes mit Ephedrin 76

5. Reaktionen der Ammonium-dithiophosphonate unter Bildung neuer Chiralitätszentren 89
5.1. S-Methyldithiophosphonate 95
5.2. Disulfane 97
5.3. Tris-chelatkomplexe 102
5.3.1. Tris-(dithiophosphonato) kobalt(III)komplexe 103
5.3.2. Tris-(dithiophosphonato) chrom(III)komplexe 108

6. Experimenteller Teil 115
6.1. Allgemeine Arbeitsbedingungen 115
6.2. Darstellungsverfahren 118
6.2.1. Ausgangsverbindungen 118
6.2.2. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Dithiophosphonsäureester 118
6.2.3. Darstellung der Ammoniumsalze 123
6.2.4. Darstellung der Nickelkomplexe 131
6.2.5. Darstellung der Kobalt(III)komplexe 135
6.2.6. Darstellung der Chrom(III)komplexe 138
6.2.7. Synthese und Analyse des fixierten Tetramethylammoniumsalzes und des fixierten Nickelkomplexes 140

6.2.8. Darstellung der S-Methylester 143
6.2.9. Darstellung der Disulfane 145
6.3. Kalorimetrische Messungen 148
6.4. Temperaturabhängige Bestimmung der Geichgewichts-konstanten der Monoadduktbildung 150
6.5. Redoxpotentiale der Disulfane 150
6.6 "Batch"-Versuche zur Enantioselektivität des chiralen Adsorbens gegenüber racemischem 3- bzw. 4-(2-Butyl)pyridin 151
6.7. IR-Daten 153
6.8. Massenspektren 161

7. Zusammenfassung 163

8. Literaturverzeichnis 167

9. Anhang 174

1. Einleitung und Problemstellung

Die Trennung racemischer Gemische ist sowohl zur Gewinnung reiner Enantiomere als auch zur analytischen Bestimmung der Enantiomerenzusammensetzung von großer Bedeutung.

Racemische Gemische können grundsätzlich nach zwei Verfahren getrennt werden [1]:

a) Indirekte Methode:

Umwandlung der Enantiomere in diastereomere Derivate durch Reaktion mit einem enantiomerenreinen Hilfsstoff und anschließende Trennung der Diastereomere

b) Direkte Methode:

Chromatographische Trennung der Enantiomere an einer chiralen stationären Phase, die den optisch aktiven Hilfsstoff in hoher Enantiomerenreinheit enthält

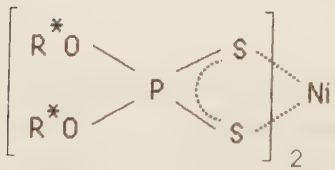
Während nach Methode (a) die Diastereomeren vor der Trennung synthetisiert und isoliert werden müssen, beruht die Trennung nach Methode (b) auf einer schnellen, reversiblen diastereomeren Wechselwirkung zwischen optisch aktivem Selektor (chirale stationäre Phase) und racemischem Selektanden.

Um eine enantioselektive Wechselwirkung an einer chiralen stationären Phase zu erzielen, sind nach der 3-Punkt-Kontakt-Theorie [2,3] drei Bindungskräfte erforderlich, von denen zumindest eine selektiv sein muß. Als mögliche bindende Wechselwirkungen kommen dabei u.a. in Betracht [3]:

- Wasserstoffbrückenbindungen
- hydrophobe Wechselwirkungen
- Koordinationswechselwirkungen

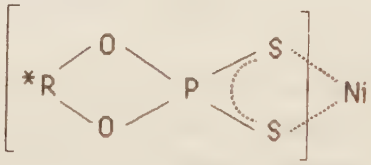
Auch der Einschluß in chirale Hohlräume kann selektiv erfolgen. Die primär auf Koordinationswechselwirkung beruhende Trennung racemischer Gemische an optisch aktiven Metallchelaten wird als "Komplexierungschromatographie" bezeichnet [4].

Die grundsätzliche Eignung optisch aktiver Bis-dithiochelat-nickel(II)komplexe zur chromatographischen Trennung racemischer Amine im Sinne einer "Komplexierungschromatographie" wurde durch einige grundlegende Untersuchungen unseres Arbeitskreises belegt. Ausgehend von der Tatsache, daß planar-quadratische Nickel(II)komplexe der Dithio-phosphinate und -phosphate mit Lewis-Basen reversibel Addukte bilden [5-10], zeigte sich, daß eine Reihe optisch aktiver Bis-dithiophosphato-nickel(II)komplexe des Typs 1 und 2 racemische Amine gemäß Gleichung 1 enantioselektiv anlagern [11-13].



1

R* ≡ zentrochiraler Substituent
(alkylsubstituierte Alicyclen)



2

R* ≡ axial-chiraler Substituent
(alkyl-, allylsubstituierte Biaryle)

$$NiL^*_2 + n\,B^{(+)} + n\,B^{(-)} \rightleftharpoons NiL^*_2B^{(+)}_xB^{(-)}_y + (n-x)\,B^{(+)} + (n-y)\,B^{(-)} \qquad (1)$$

L* ≡ enantiomerenreiner Dithiophosphatoligand

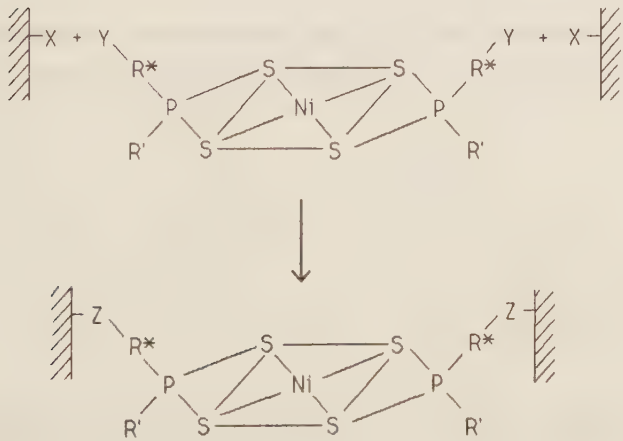
$B^{(+)}$, $B^{(-)}$ ≡ Lewisbasen-Enantiomere

$n \geq 2$, $x + y = 2$, **Enantioselektivität für** $x \neq y$

Nicht immer konnte jedoch durch Einführen eines chiralen Substituenten R* in 1 oder 2 ein enantioselektives Verhalten des Komplexes bei der Adduktbildung erreicht werden [12-14].

Es sollte nun versucht werden, die enantioselektive Adduktbildung chiraler Dithio-nickel(II)komplexe mit racemischen Basen für die Trennung chiraler Stickstoffbasen auf chromatographischen Wege nutzbar zu machen. Zu diesem Zweck galt es, einen chiralen Dithiochelatbildner zu synthetisieren, der mit Ni^{2+}-Ionen einen planaren Komplex bildet, welcher racemische Basen in hohem Maße enantioselektiv zu addieren vermag. Darüber hinaus sollte der Chelatbildner noch über eine funktionelle Gruppe (Y) verfügen, über die der Komplex an ein evt. funktionell modifiziertes (X) Trägermaterial kovalent gebunden werden kann (siehe Abbildung 1).

Abb. 1 : Schematische Darstellung der Fixierung eines chiralen, planar-quadratischen Bis-dithiochelat-nickel(II)komplexes an einem funktionell modifizierten Trägermaterial

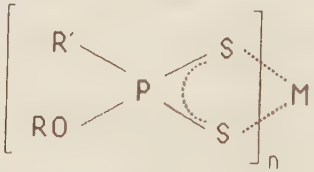


Frühere Versuche, Bis-dithiophosphato-nickel(II)komplexe kovalent an Silicagel zu fixieren, hatten nicht zum Ziel geführt, da in den untersuchten Fällen die funktionelle Gruppe Y entweder nicht ausreichend reaktiv war [13] oder der fixierte Komplex vermutlich aus sterischen Gründen keine Addukte mehr zu bilden vermochte [15].

Da die funktionelle Gruppe Y einerseits eine hohe Reaktivität besitzen, andererseits jedoch bei der Synthese des Dithiochelatbildners nicht verändert werden sollte, kam nur eine Methode in Betracht, die die Darstellung eines entsprechenden Dithiochelatliganden unter möglichst milden Reaktionsbedingungen gestattet. Als solche bot sich die Synthese von Dithiophosphonsäureestern 3 durch Umsetzung von 2,4-Bis-(alkyl- bzw. aryl-)1,3-dithia-2,4-diphosphetandisulfiden[a] mit Hydroxylverbindungen nach Gleichung 2 an, die bei 40 - 70 °C in inerten Lösungsmitteln mit hoher Ausbeute zu den angestrebten Verbindungen führt [16-19].

$$2\,ROH + (R'PS_2)_2 \longrightarrow 2\,R'(RO)P(S)SH \quad \underline{3} \qquad (2)$$

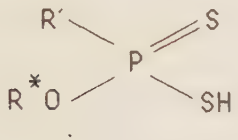
Diese reagieren in Form ihrer Ammoniumsalze mit Metallsalzen zu den Komplexen 4 [16,17,20-23] und bilden planare Nickel(II)komplexe.



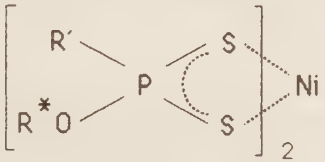
4

[a] Diese werden im folgenden als Alkyl- bzw. Arylperthiophosphonsäureanhydride bezeichnet.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten nach dieser Methode zunächst die Chelatbildner 3a-c synthetisiert und daraus sodann die planaren Nickel(II)komplexe 5a-c hergestellt werden.



3

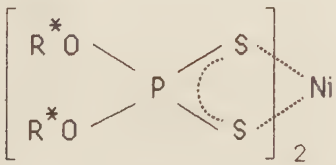


5

R' ≡ 4-Methoxyphenyl

3,5	a	b	c
R*	(-) Menthyl	α(+) Fenchyl	(-) Bornyl

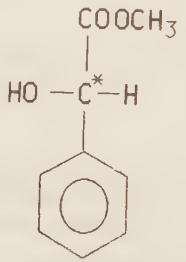
Anhand dieser Komplexe, die noch keine zur Fixierung erforderliche funktionelle Gruppe Y enthalten, sollte zunächst grundsätzlich geklärt werden, ob auch Dithio-nickelkomplexe mit nur einem optisch aktiven Substituenten R* je Chelatligand eine hinreichende Enantioselektivität bei der Adduktbildung mit chiralen Basen zeigen. Die Selektivität sollte dann mit derjenigen der bereits bekannten Dithiophosphato-komplexe 1a-c [11,12,24] mit jeweils zwei chiralen Substituenten R* verglichen werden.



1

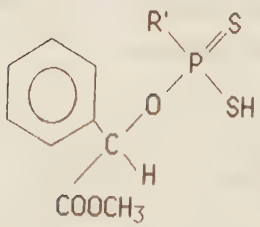
	R*
1a	(-) Menthyl
1b	α(+) Fenchyl
1c	(-) Bornyl

Falls bereits bei den Komplexen 5a-c ein enantioselektives Verhalten nachweisbar wäre, sollte im weiteren versucht werden, durch Umsetzung von 4-Methoxyphenylperthiophosphonsäureanhydrid mit optisch reinem (S) α-Hydroxyphenylessigsäuremethylester 6



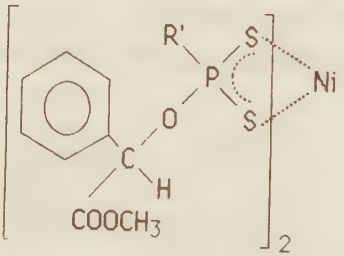
6

den entsprechenden Dithiophosphonsäureester 3d und daraus den chiralen Dithiophosphonato-nickel(II)komplex 5d darzustellen. Diese beiden Verbindungen würden dann den erwünschten reaktiven Substituenten Y in Form der Carboxylgruppe enthalten.



3d

R' = 4-Methoxyphenyl



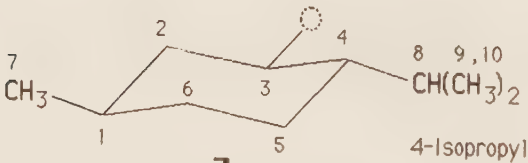
5d

5d könnte somit über diese Carbonsäureesterfunktion an einem funktionell modifizierten Silicagel gemäß Abbildung 1 kovalent gebunden werden. Gelingt diese Fixierung, so wäre zu prüfen, ob damit ein chirales Adsorbens zur Trennung racemischer Basen im Sinne einer "Komplexierungschromatographie" gefunden ist.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen sollten schließlich auch einige aufgrund ihres optisch aktiven Verhaltens interessante Derivate der in dieser Arbeit erstmals beschriebenen chiralen Dithiophosphonsäureester 3a-d synthetisiert und auf ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften untersucht werden. Über die Ergebnisse wird im folgenden berichtet.

1.1. Nomenklatur und Absolute Konfiguration der chiralen Substituenten

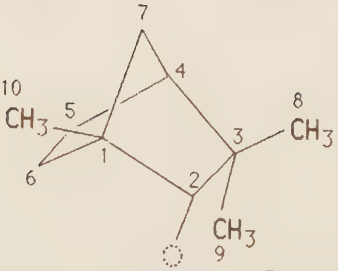
Die in dieser Arbeit vorkommenden chiralen Substituenten R* werden im folgenden mit ihrem systematischen Namen vorgestellt. Im Falle der Terpenylsubstituenten 7, 8 und 9 sind auch ihre nach den IUPAC-Regeln erlaubten Trivialnamen angegeben [25,26]. Die Zuordnung der Absoluten Konfiguration erfolgt gemäß der R,S-Nomenklatur [27,28].



7

(1R, 3R, 4S)

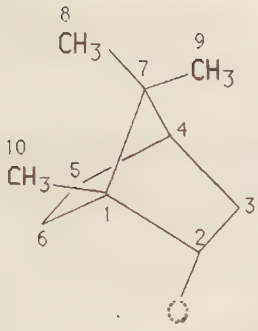
4-Isopropyl-1-methyl-cyclohex-3-yl
≡ (-)Menthyl
Abkürzung: (-)Men



8

(1R, 2R)

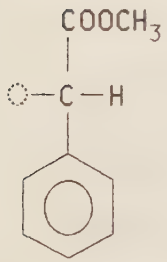
Bicyclo-[2.2.1]-3,3-dimethyl-1-methyl-hept-2-yl
≡ α(+)Fenchyl
Abkürzung: α(+)Fen



9

(1R, 2S)

Bicyclo-[2.2.1]-7,7-dimethyl-1-methyl-hept-2-yl
≡ (-)Bornyl
Abkürzung: (-)Born

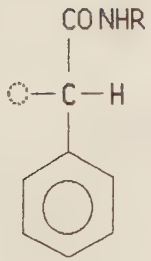


10

(S)

(S) Methoxycarbonyl-phenyl-methyl

Abkürzung: (S)-Pme



11

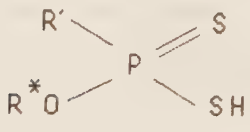
(S)

(S) N-Alkylcarbamid-phenyl-methyl

Abkürzung: (S)-Pma

1 2. Nomenklatur der substituierten Dithiophosphonsäureester

Die Bezeichnung der chiral substituierten Dithiophosphonsäureester 3 erfolgt gemäß den gültigen Nomenklaturregeln für Organophosphorverbindungen [26]



3

R' ≡ 4-Methoxyphenyl

R* ≡ chiraler Substituent 7-11

3	R*	systematischer Name
a	7	O-(-)Menthyl-4-methoxyphenyl-dithiophosphonsäureester
b	8	O-α(+)Fenchyl-4-methoxyphenyl-dithiophosphonsäureester
c	9	O-(-)Bornyl-4-methoxyphenyl-dithiophosphonsäureester
d	10	O-[(S) Methoxycarbonyl-phenyl-methyl]-4-methoxyphenyl-dithiophosphonsäureester
e	11	O-[(S) N-Alkylcarbamid-phenyl-methyl]-4-methoxyphenyl-dithiophosphonsäureester

2. Synthese der 4-Methoxyphenyl-O-terpenyl-dithiophosphonsäureester

2.1. Umsetzung der Terpenole mit 4-Methoxyphenyl-perthiophosphonsäureanhydrid

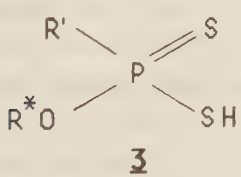
2.1.1. Darstellung und Eigenschaften der Dithiophosphonsäureester

Wie schon in der Einleitung erwähnt, erhält man Dithiophosphonsäureester unter milden Reaktionsbedingungen durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen von Alkoholen oder Phenolen mit Alkyl- bzw. Aryl-Perthiophosphonsäureanhydriden in inerten Lösungsmitteln gemäß Gleichung 2 [16-18].

$$2\,ROH + (R'PS_2)_2 \longrightarrow 2\,R'(RO)P(S)SH \quad \underline{3} \qquad (2)$$

R, R' ≡ Alkyl, Aryl

Zur Darstellung der optisch aktiven Dithiophosphonsäureester 3a-c wurden dementsprechend die optisch reinen Terpenole (-) Menthol, α(+) Fenchol und (-) Borneol mit 4-Methoxyphenylperthiophosphonsäureanhydrid in Toluol bei 70 °C im stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt.



3

R' ≡ 4-Methoxyphenyl

	R*
3a	(-) Menthyl
3b	α(+) Fenchyl
3c	(-) Bornyl

Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bei 0 °C bleiben die Dithiophosphonsaureester 3a-c in quantitativer Ausbeute als farblose Öle zuruck Lediglich der Dithiophosphonsäureester 3c erstarrt nach einiger Zeit wachsartig.

Die Dithiophosphonsäureester 3 sind in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Löst man sie jedoch in Alkoholen, so tritt schon bei Raumtemperatur momentan eine quantitative Umesterung gemäß Gleichung 3 ein.

$$\underset{3}{R'(R^*O)PSSH} + R''OH \longrightarrow \underset{12}{R'(R''O)P(S)SH} + R^*OH \qquad (3)$$

	12a	12b	12c
R''	Methyl	Ethyl	iso-Propyl

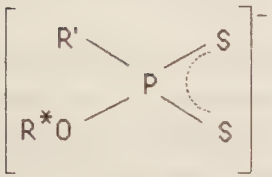
In den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren dieser Lösungen erscheint daher jeweils als einzige Resonanz das Signal der Umesterungsprodukte 12. Diese können aus toluolischer Lösung in Form ihrer Triethylammoniumsalze ausgefällt werden Die in Freiheit gesetzten Terpenole erhält man aus dem Rückstand des Filtrats nach Rekristallisation in optisch reiner Form zurück.

Die rasche und vollständige Umesterung der hier beschriebenen Dithiophosphonsäureester 3 steht im Gegensatz zum Verhalten der entsprechenden Dithiophosphorsäureester $(R^*O)_2P(S)SH$, die aus alkoholischen Lösungen ihrer Ammoniumsalze durch Ansäuern mit wässriger Chlorwasserstofflösung dargestellt werden können [11, 12, 24].

2.1.2. Darstellung und Eigenschaften der Triethylammoniumdithiophosphonate

Die Triethylammoniumsalze 13 entstehen zum einen bei der Reaktion der Dithiophosphonsäureester 3 mit Triethylamin gemäß Gleichung 4,

$$\underset{\underline{3}}{R'(R^*O)P(S)SH} + N(C_2H_5)_3 \longrightarrow \underset{\underline{13}}{R'(R^*O)P(S)SNH(C_2H_5)_3} \qquad \textbf{(4)}$$



13

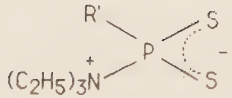
R' ≡ 4-Methoxyphenyl

	R*
13a	(-) Menthyl
13b	α(+) Fenchyl
13c	(-) Bornyl

zum anderen bei der direkten Umsetzung der Terpenole mit 4-Methoxyphenylperthiophosphonsäureanhydrid in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Triethylamin nach Gleichung 5.

$$2\,R^*OH + (R'PS_2)_2 + 2\,N(C_2H_5)_3 \longrightarrow \underset{\underline{13}}{2\,R'(R^*O)P(S)SNH(C_2H_5)_3} \qquad \textbf{(5)}$$

Im ersten Reaktionsschritt findet ein nucleophiler Angriff des tertiären Amins auf das Phosphoratom des Perthiophosphonsäureanhydrids statt. Die dabei gebildete betainartige Zwischenstufe (A) reagiert dann im zweiten Reaktionsschritt mit der Hydroxylkomponente gemäß Gleichung 6 zum Triethylammoniumsalz der Dithiophosphonsäure 7.



A + R*OH ⟶ R'(R*O)P(S)SNH$(C_2H_5)_3$ (6)

13

In allen Fällen erhält man nach dem Umkristallisieren die Produkte 13 als farblose Kristalle. Diese lösen sich gut in niederen Alkoholen und chlorierten Kohlenwasserstoffen, mäßig in aromatischen Kohlenwasserstoffen und kaum in nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen, Ethern und Wasser. Im Gegensatz zu den Dithiophosphonsäureestern 3 sind ihre Triethylammoniumsalze 13 in alkoholischer Lösung stabil.

Im Hinblick auf die spätere Charakterisierung eines fixierten Dithiophosphonato-Liganden (vgl. Kap.3.5.2.) war zu untersuchen, ob die Triethylammoniumsalze 13a-c mit Alkoholen umgeestert werden können, ohne daß der abgespaltene Terpenylsubstituent dabei seine optische Aktivität einbüßt.

Wie vorhergehende Untersuchungen an den Ammoniumsalzen von O,O'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)- und O,O'-(Di-(-)menthyl)dithiophosphaten zeigten [11], verläuft die Umesterung säurekatalysiert. Im Falle dieser Verbindungen findet die Umesterung jedoch erst bei der Siedetemperatur des Alkohols und bei Zugabe von Salzsäure statt. Da die Dithiophosphonsäureester 3 im Gegensatz zu den entsprechenden Dithiophosphorsäureestern eine Umesterung schon bei Raumtemperatur unter autokatalytischen Bedingungen zeigen (vgl. Kap.2.1.1.), konnte erwartet werden, daß auch deren Ammoniumsalze 13 bereits unter milden Bedingungen und bei geringen Säurekonzentrationen einer vollständigen Umesterung unterliegen würden.

Um dies zu überprüfen, wurden jeweils Lösungen equimolarer Mengen der Triethylammoniumsalze 13a, b und c in gleichen Volumina Methanol, Ethanol und Isopropanol hergestellt, die jeweils 5 Mol-% gelösten Chlorwasserstoff,

bezogen auf die Stoffmenge von 13, enthielten. Die Reaktionslösungen wurden bei Raumtemperatur belassen und der Reaktionsverlauf $^{31}P\{^1H\}$-NMR-spektroskopisch verfolgt. Dabei zeigte es sich, daß das Resonanzsignal des jeweiligen Triethylammoniumsalzes 13 in seiner Intensität in dem Maße abnahm, wie das Signal des Umesterungsproduktes 14 an Intensität gewann. Innerhalb von 4 Tagen hatte in Methanol und Ethanol eine vollständige Umesterung gemäß Gleichung 7 stattgefunden.

$$\underset{\textbf{13}}{R'(R^*O)P(S)SNH(C_2H_5)_3} + R''OH \overset{HCl}{\rightleftharpoons} R^*OH + \underset{\textbf{14}}{R'(R''O)P(S)SNH(C_2H_5)_3} \qquad \textbf{(7)}$$

	14a	14b	14c
R''	Methyl	Ethyl	iso-Propyl

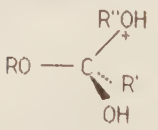
Im Falle der säurekatalysierten Umesterung mit Isopropanol stellte sich innerhalb dieses Zeitraums jedoch nur ein Gleichgewicht zwischen Edukt 13 und Umesterungsprodukt 14c ein (siehe Tabelle 1). Durch Erhöhung der Säurekonzentration konnte jedoch auch hier eine vollständige Umesterung erreicht werden.

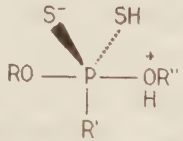
Tab. 1 : Umesterungsgeschwindigkeit der Triethylammoniumdithiophosphonate 13a-c in Alkoholen nach Zugabe von 5 Mol-% HCl bezogen auf die Stoffmenge von 13 ; [%] 14c ≡ entsprechend dem Verhältnis der Flächenintegrale der $^{31}P\{^1H\}$-Resonanzsignale von 13 und 14c

	$t_{(MeOH)}$	$t_{(EtOH)}$	[%] 14c	$(t_{(i\text{-}PrOH)})$
13a → 14	6 h	17 h	90	(30 h)
13b → 14	50 h	94 h	30	(74 h)
13c → 14	24 h	45 h	70	(55 h)

Die so entstandenen Triethylammoniumsalze der umgeesterten Dithiophosphonate (14) können nach Einengen der alkoholischen Lösungen durch Zugabe von Ligroin ausgefällt werden. Die aus dem Filtrat isolierten Terpenole erhält man nach Rekristallisation bzw. Destillation in optisch reiner Form zurück.

Die säurekatalysierte Umesterung von Phosphonaten R'(RO)P(O)O$^-$ läßt sich aus mechanistischer Sicht mit der Umesterung von Carbonsäureestern vergleichen [30]. Es handelt sich in beiden Fällen um eine S_N2-Reaktion [31,32]. Bei Phosphonaten erfolgt die Umesterung in allen Fällen unter P-O-Bindungsspaltung, so daß die optische Aktivität des in Freiheit gesetzten Alkohols erhalten bleibt. Aus dem nukleophilen Angriff des Alkohols am Phosphor resultiert eine trigonal-bipyramidale Konfiguration des Übergangszustandes, die höhere sterische Anforderungen stellt als der tetraedrische Übergangszustand im Falle der Carbonsäureester [30,32].



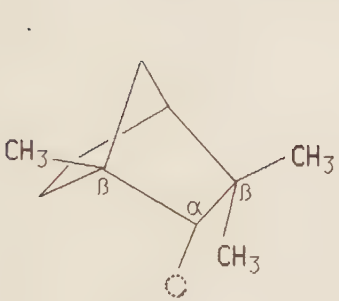


Da die Reaktionsgeschwindigkeit der säurekatalysierten Umesterung in erster Linie von sterischen Effekten beeinflußt wird und polare elektronische Effekte vernachlässigt werden können [33,34], wirken sich aufgrund der Geometrie des Übergangszustandes sterische Effekte bei der Umesterung der Phosphonate in stärkerem Maße aus als im Falle der Carbonsäureester.

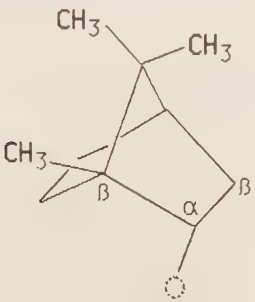
Betrachtet man unter diesem Aspekt die sterische Behinderung des nukleophilen Angriffs eines Alkohols am Phosphor durch die Terpenylsubstituenten 7, 8 und 9 in 13a-c, so ergibt sich folgende Unterscheidung:

- In allen Fällen handelt es sich um Ester sekundärer Alkohole, deren ß-Kohlenstoffatome allerdings unterschiedlich substituiert sind.

7



8



9

- Der α(+)Fenchylrest 8 besitzt zwei tertiäre, der (-)Bornylrest 9 ein tertiäres und ein primäres und der (-)Menthylsubstituent 7 lediglich ein sekundäres und ein primäres ß-Kohlenstoffatom.

Demnach sollte die sterische Behinderung des trigonal-bipyramidalen Übergangszustandes durch die Terpenylsubstituenten in folgender Reihenfolge abnehmen :

An[α(+)FenO]P(S)SNHEt$_3$ > An[(-)BornO]P(S)SNHEt$_3$ > An[(-)MenO]P(S)SNHEt$_3$

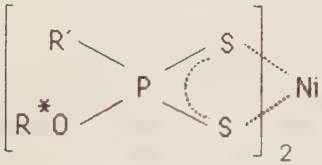
13b 13c 13a

Da die Umesterungsgeschwindigkeit primär von sterischen Faktoren beeinflußt wird, sollte diese in der gleichen Reihenfolge zunehmen. Letzterer Sachverhalt wird durch die in Tabelle 1 zusammengefaßten Ergebnisse bestätigt.

2.2. Bis-(4-methoxyphenyl-O-terpenyl-dithiophosphonato)-nickel (II) - komplexe

2.2.1. Darstellung und Eigenschaften

Die Dithiophosphonato-nickel(II)-komplexe 5a-c entstehen aus den entsprechenden Triethylammoniumdithiophosphonaten 13 und Nickel(II)-chlorid in Methanol.



5

R´ ≡ 4-Methoxyphenyl

	R*
5a	(-) Menthyl
5b	α(+) Fenchyl
5c	(-) Bornyl

Die nach Rekristallisation aus Isopropanol erhaltenen tiefvioletten Kristalle sind in Wasser nicht, in Alkoholen wenig, in chlorierten bzw. aromatischen Kohlenwasserstoffen jedoch gut löslich sind.

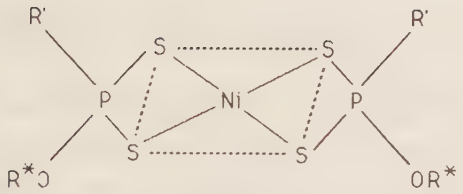
Die Elektronenspektren der Komplexe 5 entsprechen nach Lage und Intensität ihrer Absorptionsbanden einer planaren Koordinationsgeometrie des NiS_4-Chromophors, die auch für andere Dithiophosphonato-nickel(II)-komplexe gefunden wurde [21,22]. Sie unterscheiden sich nur unwesentlich von den Spektren der ebenfalls planaren Dithiophosphato-[6,10,35-38] und Dithiophosphinato-[39] nickel(II)komplexe, und sind wie diese diamagnetisch. In Tabelle 2 sind zusätzlich zu den Daten der Elektronenanregungsspektren Lage und Vorzeichen der aus den ORD-Spektren resultierenden Cotton-Effekte aufgeführt.

In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß im ORD-Spektrum bei der Auftragung der molaren Drehung ([M]) gegen die Wellenzahl ($\tilde{\nu}$) aus einer positiven Steigung am Wendepunkt der ORD-Kurve im Bereich eines UV-VIS-Absorptionsmaximums ein negativer Cotton-Effekt folgt und umgekehrt [40,41].

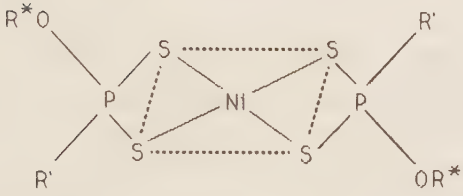
Tab. 2 : Lage der UV-VIS-Absorptionsmaxima, die zugehörigen Extinktionskoeffizienten, sowie Lage und Vorzeichen der Cotton-effekte der Bis-dithiophosphonato-nickel(II)komplexe 5a-c
(Schultern in Klammern)

	UV-VIS-Absorptionsmaxima		Cottoneffekte	
	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	ε [l·mol^{-1}·cm^{-1}]	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Vorzeichen
5a	14450	107	14600	+
	18790	120	18900	-
	25440	(1830)	25700	-
	30540	23500		
5b	14450	105	14500	+
	18800	122	18500	±
	25470	(1880)	25800	-
	30590	23050		
5c	14400	110	14550	+
	18700	122	18900	-
	25450	(1900)	25300	+
	30620	22930		

Obwohl für planare Dithiophosphonato-nickel(II)komplexe aufgrund der unterschiedlichen Substituenten am Phosphor cis-trans-Isomerie zu erwarten ist,



5-cis



5-trans

weisen die $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren für jeden der hier untersuchten Komplexe 5 lediglich ein einziges Singulett auf. Diese Beobachtung stimmt mit den kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen an Bis-(O-ethyl-phenyl-dithiophosphonato)-[42] und unsymmetrisch substituierten Dithiophosphinato-nickel(II)-Komplexen [43] überein und kann durch die kinetische Labilität dieser Nickelkomplexe in Lösung erklärt werden. Die Isomerisierung erfolgt schnell in Bezug zur NMR-Zeitskala, so daß die beobachtete chemische Verschiebung als Mittelwert der Resonanzen der cis- und trans-Form anzusehen ist [44].

Röntgenographisch wurde für Bis-(methyl-2-thienyl-dithiophosphinato)-[45] und Bis-(O-ethyl-phenyldithiophosphonato)-nickel(II)[46] nachgewiesen, daß diese Komplexe aus ihren Lösungen ausschließlich in der trans-Form kristallisieren.

2.2.2. Enantiospezifische Bildung von Diaddukten mit Ephedrin

Eine Vielzahl von Untersuchungen zeigt, daß planar-quadratische Nickel(II)-dithiophosphato-[6,10-14,47-52] und -dithiophosphinato-Komplexe [5,7-9,53,54] in der Lage sind, unter Aufweitung ihrer Koordinationssphäre Lewis-Basen gemäß Gleichung 8 reversibel anzulagern.

$$NiL_2 \underset{-B}{\overset{+B}{\rightleftharpoons}} NiL_2B \underset{-B}{\overset{+B}{\rightleftharpoons}} NiL_2B_2 \qquad (8)$$

$L \equiv R_2P(S)S^-, (RO)_2P(S)S^-$ $\qquad$ $B \equiv$ Lewis-Base

Über die reversible Adduktbildung von Bis-dithiophosphonato-nickel(II)-komplexen ist bisher nur in einem Fall berichtet worden [21].

Bei der Reaktion optisch reiner Dithionickel-Komplexe mit dem racemischen Gemisch einer chiralen Lewis-Base erfolgt die Adduktbildung <u>enantioselektiv</u>, wenn gemäß Gleichung 1 eines der beiden Basen-enantiomere bevorzugt an den Nickelkomplex angelagert wird

$$NiL^*_2 + n\,B^{(+)} + n\,B^{(-)} \rightleftharpoons NiL^*_2B^{(+)}_xB^{(-)}_y + (n-x)\,B^{(+)} + (n-y)\,B^{(-)} \qquad (1)$$

$L^* \equiv$ optisch reiner Dithiochelatligand

$B^{(+)}, B^{(-)} \equiv$ Lewisbasen-Enantiomere

$n \geq 2$ $\qquad$ $x + y = 2$ $\qquad$ **Enantioselektivität für** $\quad x \neq y$

Die **Enantioselektivität** der Adduktbildung muß im **enantiospezifischen Verhalten** der beiden Basen-Enantiomere gegenüber dem

optisch reinen Nickelkomplex begründet sein. Deshalb liegt es nahe, die Adduktbildungsreaktionen optisch reiner Lewis-Basen mit optisch reinen Dithio-nickel(II)-komplexen gemäß Gleichung 9a,b zu untersuchen.

$$NiL^*_2 + 2\,B^{(+)} \rightleftharpoons NiL^*_2B^{(+)} + B^{(+)} \rightleftharpoons NiL^*_2B^{(+)}_2 \qquad \textbf{(9a)}$$

$$NiL^*_2 + 2\,B^{(-)} \rightleftharpoons NiL^*_2B^{(-)} + B^{(-)} \rightleftharpoons NiL^*_2B^{(-)}_2 \qquad \textbf{(9b)}$$

Zur Untersuchung der Enantiospezifität bieten sich die beiden folgenden Verfahren an:

1) Die kalorimetrische Bestimmung der Reaktionsenthalpien (ΔH) der Diadduktbildung gemäß Gleichung 10a, b:

$$\Delta H^{(+)} = H_{NiL^*_2B^{(+)}_2} - (H_{NiL^*_2} + 2H_{B^{(+)}}) \qquad \textbf{(10)}$$

$$\Delta H^{(-)} = H_{NiL^*_2B^{(-)}_2} - (H_{NiL^*_2} + 2H_{B^{(-)}}) \qquad \textbf{(10)}$$

Enantiospezifität für $\Delta H^{(+)} \neq \Delta H^{(-)}$

wobei die Größe $\Delta(\Delta H) = | \Delta H(+) - \Delta H(-) |$ als Maß für die Enantiospezifität angesehen wird [13,55].

2) Die UV-VIS-spektroskopische Bestimmung der Brutto-Stabilitätskonstanten (β_2) der Diadduktbildung gemäß Gleichung 11a, b [4]:

$$\beta_2^{(+)} = \frac{[\,NiL^*_2B^{(+)}_2\,]}{[\,NiL^*_2\,]\,[\,B^{(+)}\,]^2} \qquad \textbf{(11a)}$$

$$\beta_2^{(-)} = \frac{[\,NiL^*{}_2B^{(-)}{}_2\,]}{[\,NiL^*{}_2\,]\,[\,B^{(-)}\,]2} \qquad \textbf{(11b)}$$

Enantiospezifität für $\beta_2^{(+)} \neq \beta_2^{(-)}$

Vergleicht man die beiden Reaktionen 9a und 9b unter exakt gleichen Bedingungen, so kann gemäß den Gleichungen 10 bis 14 [56,57] ein Unterschied in den Brutto-Stabilitätskonstanten ($\beta_2^{(+)}$,$\beta_2^{(-)}$) beider Reaktionen nur in unterschiedlichen Zustandsgrößen der diastereomeren Addukte begründet liegen, da für die jeweiligen Edukte ($NiL^*{}_2$ bzw. $B^{(+)}$ und $B^{(-)}$) gleiche Enthalpie- und Entropiewerte anzunehmen sind.

Für die Adduktbildungsreaktion (Gl.9a) ergeben sich folgende Gleichungen, die den Zusammenhang zwischen ΔH und β_2 deutlich machen:

$$\Delta G^{(+)} = -\,R\,T\,\ln \beta_2^{(+)} \qquad \textbf{(12)}$$

$$\Delta G^{(+)} = \Delta H^{(+)} - T\,\Delta S^{(+)} \qquad \textbf{(13)}$$

$$\Delta H^{(+)} = H_{NiL^*{}_2B^{(+)}{}_2} - (\,H_{NiL^*{}_2} + 2H_{B^{(+)}}\,) \qquad \textbf{(10a)}$$

$$\Delta S^{(+)} = S_{NiL^*{}_2B^{(+)}{}_2} - (\,S_{NiL^*{}_2} + 2S_{B^{(+)}}\,) \qquad \textbf{(14)}$$

Entsprechende Gleichungen erhält man für die Adduktbildungsreaktion (Gl.9b) mit $\beta_2^{(-)}$, $\Delta G^{(-)}$, $\Delta H^{(-)}$, $\Delta S^{(-)}$.

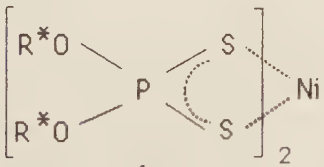
Eine unterschiedliche Größe der Stabilitätskonstanten $\beta_2^{(+)}$ und $\beta_2^{(-)}$ und damit eine Enantiospezifität der Adduktbildung ergibt sich somit für:

$$H_{NiL^*{}_2B^{(+)}{}_2} \neq H_{NiL^*{}_2B^{(-)}{}_2} \quad \underline{\text{und/oder}} \quad S_{NiL^*{}_2B^{(+)}{}_2} \neq S_{NiL^*{}_2B^{(-)}{}_2}$$

Gemäß Gleichung 12 und 13 folgt aber aus einem stärker negativen Wert für die Reaktionsenthalpie nur dann eine höhere Stabilität des Adduktes, wenn gilt :

$$\Delta H^{(+)} - \Delta H^{(-)} > T\Delta S^{(+)} - T\Delta S^{(-)} \qquad \text{für } \Delta H^{(+)} > \Delta H^{(-)}$$
$$\Delta H^{(+)} - \Delta H^{(-)} < T\Delta S^{(+)} - T\Delta S^{(-)} \qquad \text{für } \Delta H^{(+)} < \Delta H^{(-)}$$

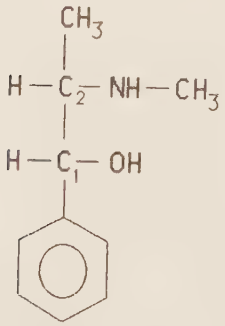
Im folgenden soll nun die Enantiospezifität der hier erstmals synthetisierten optisch reinen Dithiophosphonato-nickel(II)-komplexe 5a-c mit Hilfe der Kalorimetrie und UV-VIS-Spektroskopie untersucht werden. Zudem schien es interessant, die Adduktbildung der schon bekannten Dithiophosphato-nickel(II)-komplexe mit je zwei chiralen Terpenylsubstituenten pro Ligand (1a-c) [11,12,24] zu Vergleichszwecken analog zu untersuchen.



1

	R*
1a	(-) Menthyl
1b	α(+) Fenchyl
1c	(-) Bornyl

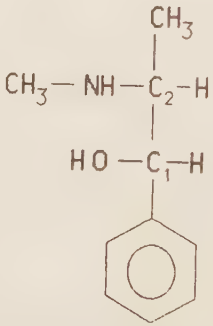
Als optisch aktive Base wurde Ephedrin (15), ein sekundäres Amin, ausgewählt, da beide Formen enantiomerenrein und preiswert kommerziell erhältlich sind. Außerdem ließen die Ergebnisse vorausgegangener Untersuchungen [11,13] erwarten, daß die Adduktbildung mit dieser Base enantiospezifisch verlaufen würde.



(1R, 2S)

D (-) Ephedrin

(-)15



(1S, 2R)

L (+) Ephedrin

(+)15

2.2.2.1. Kalorimetrische Untersuchungen

Wie frühere Untersuchungen unseres Arbeitskreises zeigen, können die Adduktbildungsenthalpien der Reaktion von Dithiophosphato-nickel(II)-komplexen mit Lewis-Basen direkt kalorimetrisch bestimmt werden [13,58]. Dazu werden definierte Mengen des feinpulverisierten Nickelkomplexes mit einer Lösung der Base von definierter Konzentration in einem isoperibolen Kalorimeter [59] zur Reaktion gebracht.

UV-VIS-spektroskopische Voruntersuchungen an Lösungen der Nickelkomplexe 1 und 5 in Toluol ($c = 5 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1}) mit überschüssigem Ephedrin zeigten, daß bei einem Molverhältnis Nickelkomplex : Ephedrin von 1 : 30 in allen Fällen vollständige Diadduktbildung vorliegt. Die Elektronenspektren der so erhaltenen grünen Lösungen zeigen Absorptionen, wie sie nach Lage und Intensität für oktaedrische Nickelkomplexe zu erwarten sind und auch für vergleichbare Diaddukte gefunden wurden [6,11-13,50,54,58].

Tab. 3 : UV-VIS-Absorptionsmaxima der Lösungen der Nickelkomplexe 1a-c und 5a-c in Gegenwart von Ephedrin (15) in Toluol; $c_{Ni\text{-}Komplex} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1}, $c_{Ephedrin} = 1.5 \cdot 10^{-1}$ mol l^{-1}; $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}], ε [$mol \cdot l^{-1} \cdot cm^{-1}$], (Schultern in Klammern)

	$\tilde{\nu}_1$	ε_1	$\tilde{\nu}_2$	ε_2	$\tilde{\nu}_3$	ε_3
5a/15	8700	19	14680	17	24160	(450)
5b/15	8600	19	14710	17	24200	(430)
5c/15	8680	19	14700	17	24040	(470)

	$\tilde{\nu}_1$	ε_1	$\tilde{\nu}_2$	ε_2	$\tilde{\nu}_3$	ε_3
1a/15	9000	17	14700	16	24050	(390)
1b/15	9000	17	14720	16	24000	(420)
1c/15	9000	17	14690	16	23980	(400)

Die Zuordnung der Elektronenübergänge entsprechend einer oktaedrischen Koordinationsgeometrie (Punktgruppe D_{4h}) kann folgendermaßen vorgenommen werden [6,50]:

$$\tilde{\nu}_1: \; {}^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{2g}$$
$$\tilde{\nu}_2: \; {}^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{1g}(F)$$
$$\tilde{\nu}_3: \; {}^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{1g}(P)$$

Engt man diese Lösungen zur Trockene ein, so erhält man wachsartige, gelblichgrüne Feststoffe, die mit Außnahme des Diadduktes 1c/15 weder durch Umfällen noch durch Kristallisationsversuche kristallin isoliert werden konnten.

Nur das Diaddukt 1c/15 konnte aus Isopropanol in grunen Kristallen erhalten werden. Sein Remissionsspektrum ist bezüglich der Lage der Absorptionsbanden praktisch identisch mit dem in Lösung ermittelten Elektronenspektrum (vgl. Tab.3). Das magnetische Moment von μ_{eff} = 3.43 B.M. (297.5 K) liegt im Bereich der für oktaedrische Nickelkomplexe zu erwartenden Werte [60].

Durch Eintragen der eingeengten Diadduktlösungen 5/15 in Eisessig/Pentan bzw. der Diadduktlösungen 1/15 in HCl/Methanol konnten die Nickelkomplexe 1 und 5 in optisch reiner Form zurückgewonnen werden. Das

freigesetzte Ephedrin (15) wurde aus den alkalisch gestellten Lösungen durch Ausschütteln mit Toluol isoliert.

Aufgrund der Ergebnisse der UV-VIS-spektroskopischen Voruntersuchungen konnten die kalorimetrischen Messungen nun mit den Konzentrationsverhältnissen durchgeführt werden, die eine vollständige Diadduktbildung gewährleisteten. Die unter diesen Bedingungen ermittelten Adduktbildungsenthalpien sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tab. 4 : Reaktionsenthalpien (ΔH) der Diadduktbildung von festem Nickelkomplex 1a-c und 5a-c mit einer Lösung von (+)15 ($\hat{=} \Delta H^{(+)}$) bzw. (-)15 ($\hat{=} \Delta H^{(-)}$) in Toluol
(Standardabweichungen in Klammern)
$c_{Ni\text{-}komplex} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1} , $c_{Ephedrin} = 1.5 \cdot 10^{-1}$ mol·l^{-1} , T = 298K

	$\Delta H^{(+)}$ [kJ·mol^{-1}]	$\Delta H^{(-)}$ [kJ·mol^{-1}]	$\lvert \Delta(\Delta H) \rvert$
5a	- 75.8 (0.30)	- 78.2 (0.27)	2.4
5b	- 80.1 (0.26)	- 85.2 (0.29)	5.1
5c	- 87.4 (0.28)	- 87.3 (0.24)	0.1
1a	- 56.1 (0.25)	- 69.4 (0.20)	13.3
1b	- 40.4 (0.29)	- 67.4 (0.28)	27.0
1c	- 82.8 (0.26)	- 80.2 (0.33)	2.6

Die Ergebnisse zeigen für die Komplexe 5a, b und 1a, b, c eine - wenn auch stark unterschiedliche so doch signifikante - Differenz $\Delta(\Delta H)$ der

Adduktbildungsenthalpien. Einzig für den Nickelkomplex 5c ist im Rahmen der Messgenauigkeit kein enantiospezifisches Verhalten nachweisbar.

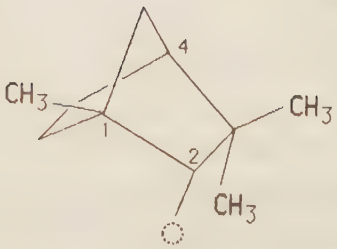
Sowohl im Falle der Dithiophosphatokomplexe 1 als auch bei den Dithiophosphonatokomplexen 5 nimmt die Enantiospezifität in folgender Reihenfolge der optisch aktiven Substituenten R* zu,

$$R^* \equiv \text{(-)Bornyl (9)} < \text{(-) Menthyl (7)} < \alpha\text{-(+) Fenchyl (8)}$$

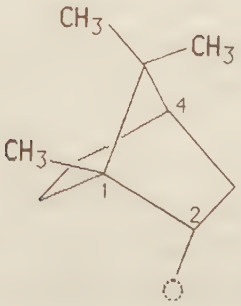
wobei die $\Delta(\Delta H)$-Werte der Komplexe 1 mit zwei chiralen Substituenten R* je Ligand erheblich größer sind als diejenigen der Komplexe 5 mit nur einem chiralen Substituenten R* je Ligand.

Vergleicht man die unterschiedlichen Konfigurationen der optisch aktiven Terpenylsubstituenten (7, 8 und 9),

7

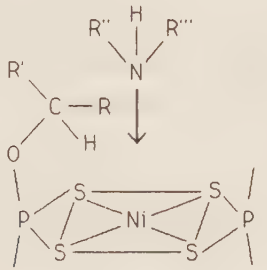


8



9

so kann möglicherweise die relative Lage der sterisch anspruchsvollen Isopropylgruppen zur Verknüpfungsstelle des Terpenylsubstituenten mit dem Dithiophosphonat- bzw. Dithiophosphatrest ein Grund für die unterschiedliche Größe der Adduktbildungsenthalpien sein. Anhand von Dreidingmodellen [61] kann gezeigt werden, daß der räumliche Abstand der Isopropylgruppen zum Sauerstoffatom der P-O-C-Bindung und damit zur Koordinationsebene der addierten Base in der Reihe 9 > 7 > 8 abnimmt.

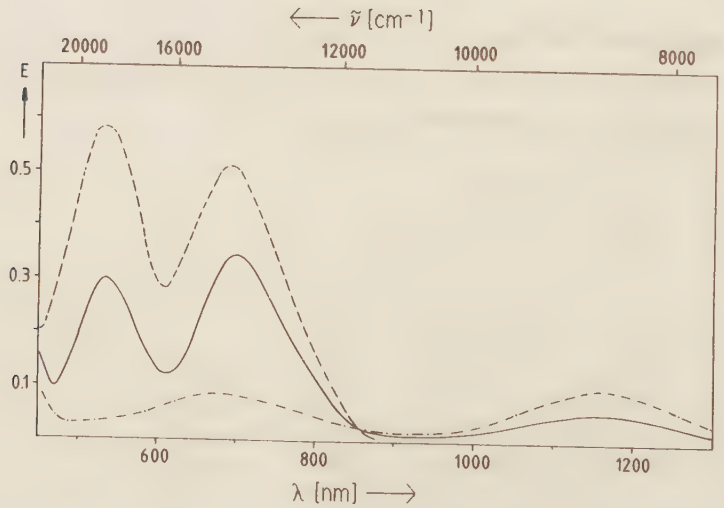


Mit geringer werdendem Abstand nimmt jedoch gleichzeitig die Möglichkeit der enantiospezifischen Wechselwirkung der Isopropylgruppe mit der chiralen Base bei der Adduktbildung zu.

2.2.2.2. UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen

Um zu überprüfen, ob die Reaktionsenthalpien der Diadduktbildung mit der Stabilität der gebildeten Addukte korreliert werden können, wurden UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen an Lösungen durchgeführt, die im Vergleich zu den kalorimetrischen Messungen die gleichen Konzentrationen an Dithionickel(II)komplex enthielten. Das Molverhältnis Nickelkomplex : Ephedrin wurde jedoch auf 1 : 10 erniedrigt, um eine deutliche Verschiebung des Adduktbildungsgleichgewichts gemäß Gleichung 9 (vgl Kap 2.2.2.) nach links zu erreichen, so daß Diaddukt, Monoaddukt und freier Nickelkomplex in der Lösung nebeneinander vorliegen (siehe Abb.2).

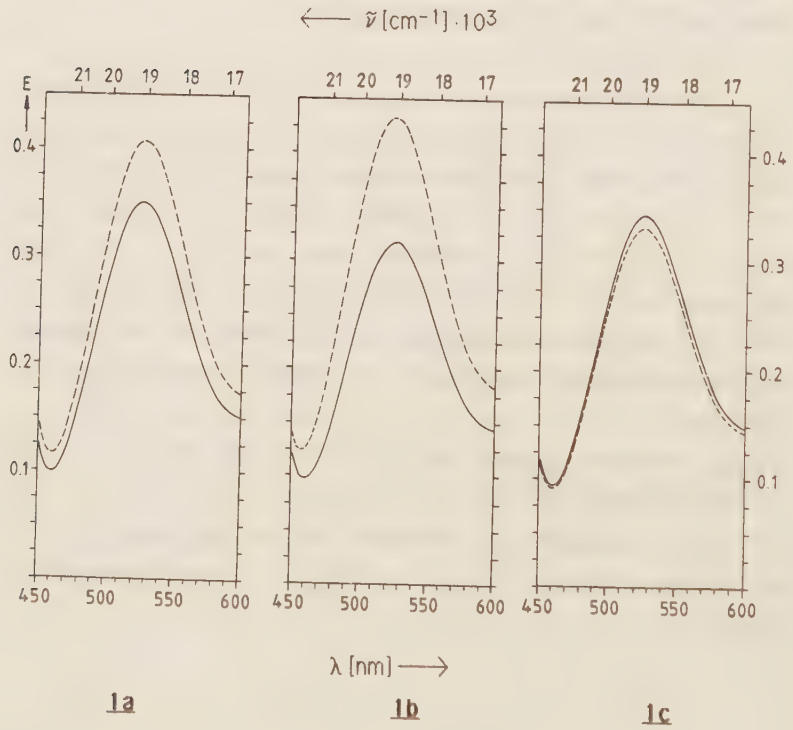
Abb 2: UV-VIS-Spektren der Lösungen des reinen Nickelkomplexes 5b (c_{Ni} = 5 10^{-3} mol·l^{-1}) [----] und von 5b in Gegenwart von (+)15 ($c_{Ephedrin}$ = 1.5 ·10^{-1}mol·l^{-1} [-·-·-] bzw. $c_{Ephedrin}$ = 5 ·10^{-2} mol·l^{-1} [——])

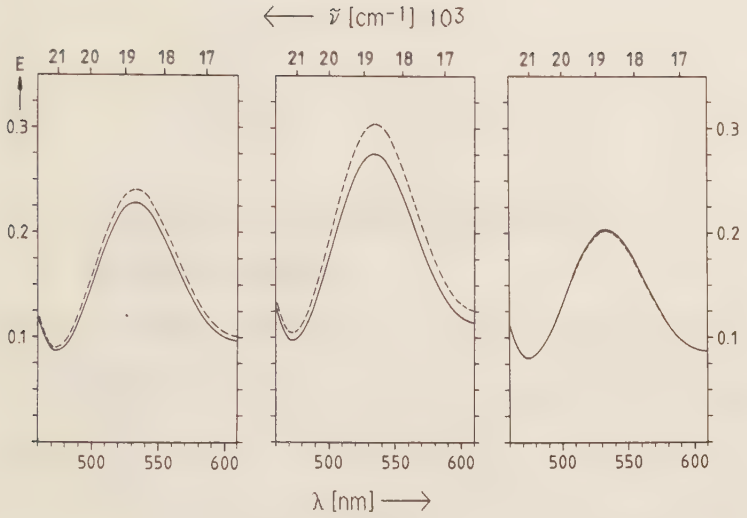


Die Spektren in Abbildung 2 zeigen, daß lediglich die Absorptionsbanden des Diadduktes (-.-.-.) bei $\tilde{\nu}$ = 8600 cm^{-1} und des freien Nickelkomplexes (---) bei $\tilde{\nu}$ =18800 cm^{-1} von den Banden der anderen im Gleichgewicht vorhandenen Spezies nicht beeinflußt werden. Im Bereich von 13000 bis 15000 cm^{-1} tritt hingegen eine Überlagerung der Absorptionen von Nickelkomplex, Monoaddukt und Diaddukt auf [47,49].

Der Elektronenübergang bei $\tilde{\nu}$ ≈19000 cm^{-1}, der dem planar-quadratischen Dithionickel-komplex zuzuordnen ist, wird im folgenden als Referenzbande gewählt, da er im Gegensatz zur Bande des Diadduktes einen größeren Extinktionskoeffizienten besitzt. Zudem nimmt die Extinktion dieses Übergangs infolge der Bildung von Mono- bzw. Diaddukt stark ab, so daß seine Intensität einen brauchbaren Indikator für die Lage des Adduktbildungsgleichgewichts darstellt. Da nämlich bei gleichen Ausgangskonzentrationen gemäß Gleichung 11 aus geringeren Konzentrationen des Nickelkomplexes größere Werte für die Stabilitätskonstante resultieren, kann die Extinktion (E) dieser Bande als Maß für die relative Größe der Stabilitätskonstanten der Adduktbildung angesehen werden [11]. $\Delta E = |E^+ - E^-|$, die Differenz zwischen den Extinktionen der Reaktionslösungen mit (+)- bzw. (-)-Base, erlaubt demnach eine Aussage über die Enantiospezifität der Adduktbildung

Abb. 3 . UV-VIS-Spektren der Lösungen der Nickelkomplexe 1a, b, c und 5a, b, c mit (+)15 (---) und (-)15 (——) in Toluol; (Schichtdicke d = 1 cm)
$c_{Ni\text{-}Komplex} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1} , $c_{Ephedrin} = 5 \cdot 10^{-2}$ mol·l^{-1} , T = 298 K





Tab. 5 : Extinktionen (E) der UV-VIS-Absorptionsbande der Dithionickel(II)-komplexe 5a-c bei $\tilde{\nu} \approx 18800\ cm^{-1}$ und der Dithionickel(II)komplexe 1a-c bei $\tilde{\nu} \approx 19000\ cm^{-1}$ in Gegenwart von (+)15 ($\hat{=} E^{(+)}$) und (-)15 ($\hat{=} E^{(-)}$), (Schichtdicke d = 1 cm); $c_{Ni\text{-}Komplex} = 5 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$, $c_{Ephedrin} = 5 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$, T = 298K $\Delta E = |E^{+} - E^{-}|$; (zum direkten Vergleich sind auch die $\Delta(\Delta H)$-Werte der kalorimetrischen Messungen aufgeführt (vgl. Tab.4))

	$E^{(+)}$	$E^{(-)}$	ΔE	$\Delta(\Delta H)$
5a	0.242	0.229	0.013	2.4
5b	0.305	0.276	0.029	5.1
5c	0.205	0.203	0.002	0.1

	$E^{(+)}$	$E^{(-)}$	ΔE	$\Delta(\Delta H)$
1a	0.406	0.349	0.057	13.3
1b	0.434	0.317	0.117	27.0
1c	0.333	0.344	0.011	2.6

Tabelle 5 zeigt, daß großen $\Delta(\Delta H)$-Werten große ΔE-Werte entsprechen, d.h. daß die Gleichgewichte gemäß Gleichung 9a,b, entsprechend der Differenz ihrer Reaktionsenthalpien, auch unterschiedlich stark auf die Seite der Addukte verschoben sind. Daraus folgt für jeden der hier untersuchten Nickelkomplexe, daß eine stärker negative Adduktbildungsenthalpie mit einer größeren Stabilität der Addukte korreliert werden kann.

Für die Dithio-nickel(II)-komplexe 5a, b und 1a, b gilt somit:

$$|\Delta H^{(-)}| > |\Delta H^{(+)}| \quad \text{und} \quad \beta_2^{(-)} > \beta_2^{(+)}$$

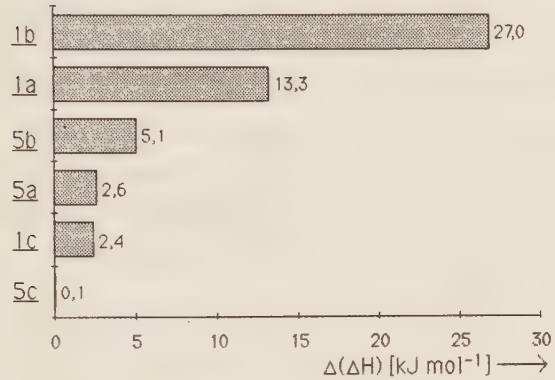
Der Nickelkomplex 1c hingegen zeigt ein entgegengesetztes Verhalten:

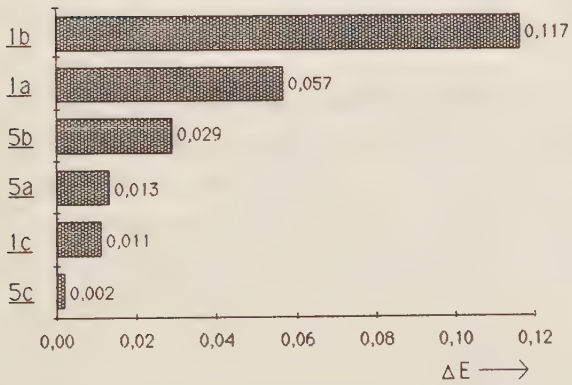
$$|\Delta H^{(+)}| > |\Delta H^{(-)}| \quad \text{und} \quad \beta_2^{(+)} > \beta_2^{(-)}$$

Für den Komplex 5c konnte hingegen weder kalorimetrisch noch UV-VIS-spektroskopisch eine signifikante Enantiospezifität der Adduktbildung festgestellt werden.

Vergleicht man die Komplexe 1a-c und 5a-c untereinander, so nehmen die $\Delta(\Delta H)$- und ΔE-Werte - und damit auch die Enantiospezifität der Adduktbildung - in folgender Reihe zu: 5c < 5a ≈ 1c < 5b < 1a < 1b

Abb. 4 : Graphische Darstellung der $\Delta(\Delta H)$- und ΔE-Werte aus Tabelle 4 und 5





3. Fixierung eines geeigneten optisch aktiven Bis-(dithiophosphonato)nickel(II)komplexes an einem inerten Trägermaterial

Nachdem für verschiedene optisch aktive Dithiophosphato-[11-13] und nun erstmals auch für Dithiophosphonato-nickel(II)komplexe ein enantioselektives bzw. enantiospezifisches Verhalten gegenüber enantiomeren Stickstoffbasen nachgewiesen wurde, erhebt sich die Frage, ob ein derartiger chiraler Komplex an einem inerten Trägermaterial kovalent fixiert werden kann. Diese Kombination wäre möglicherweise ein wirksames Adsorbens für die präparative flüssigchromatographische Trennung racemischer Stickstoffbasen.

3.1. Wahl des Trägermaterials, der Fixierungsart und eines geeigneten chiralen Substituenten

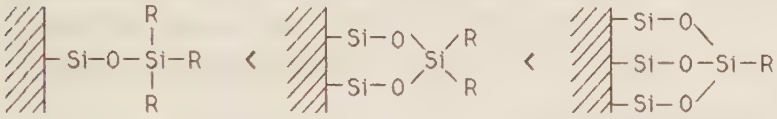
Als Trägermaterial bietet sich Silicagel an, da es eine hohe mechanische Stabilität aufweist, ein geringes Quellvermögen zeigt und aufgrund seines chemisch inerten Grundgerüstes - im Bereich von pH < 9 - als Ausgangsmaterial für ein universell einsetzbares, chemisch modifizierbares Adsorbens am geeignetsten erscheint. Daher beruht auch die überwiegende Anzahl kommerziell erhältlicher, chemisch modifizierter Trägermaterialien auf der Basis von Silicagel [62,63].

Die chemische Modifizierung des Silicagels erfolgt durch Reaktion der endständigen Silanolgruppen mit geeigneten funktionellen Gruppen [63]. Dabei bietet sich besonders die Umsetzung der Silanolgruppen mit Chlor- bzw. Methoxysilanen nach Gleichung 15 und 16 an.

$$\equiv Si\text{-}OH + R_3SiCl \longrightarrow \equiv Si\text{-}O\text{-}SiR_3 + HCl \qquad (15)$$

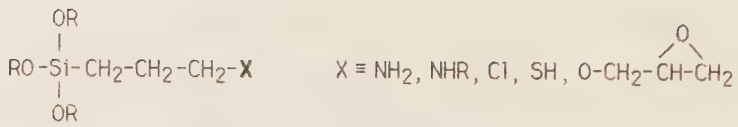
$$\equiv Si\text{-}OH + R_3SiOCH_3 \longrightarrow \equiv Si\text{-}O\text{-}SiR_3 + CH_3OH \qquad (16)$$

Die Festigkeit der Bindung der Silane an die Silicageloberfläche nimmt dabei naturgemäß mit der Anzahl ihrer reaktiven Gruppen zu, da sie dann gegebenenfalls mehrere Bindungen zur Silicageloberfläche eingehen können.



Außerdem nimmt die Tendenz einer nukleophilen Spaltung der Si-C-Bindung mit der Anzahl der benachbarten Si-O-Bindungen ab [64]. Dies spricht für die Verwendung substituierter Trialkoxysilane als Verknüpfungsreagenz zwischen der Oberfläche des Silicagels und einem optisch aktiven Dithionickel(II)komplex.

Bei der Wahl des Verknüpfungsreagens ist weiterhin zu beachten, daß die fixierte Dithiochelatgruppe eine möglichst große Flexibilität behalten muß, damit zwei an unterschiedlichen Stellen der Silicageloberfläche gebundene Chelatliganden in der Lage sind, einen unverzerrten, planar-quadratischen Dithionickel(II)komplex zu bilden. Daher schien es sinnvoll, für den Rest R des Fixierungsreagens (in Gl.16) eine nicht zu kurze Alkylkette zu wählen. Im allgemeinen wird dazu ein n-Propylensubstituent verwendet, der in ω-Stellung eine funktionelle Gruppe (X) trägt, die ein für das spezielle Trennproblem geeignetes Adsorbens, in unserem Fall also den optisch aktiven Dithionickel(II)komplex, kovalent zu binden vermag.



16

Wegen des räumlichen Abstandes, den das Fixierungsreagens 16 aufgrund seiner Alkylkette zwischen der Silicageloberfläche und dem zu fixierenden Agens schafft, werden Verbindungen des Typs 16 auch als "Spacer" bezeichnet [65]. Die Entscheidung über die Art der funktionellen Gruppe X richtet sich nach der zur Verfügung stehenden funktionellen Gruppe des chiralen Dithiochelatliganden.

Alle bisher untersuchten optisch aktiven Dithiophosphato- (1a-c und 2)[11-13] und Dithiophosphonato-nickel(II)komplexe (5a-c) sind aufgrund fehlender bzw. nicht hinreichend reaktiver funktioneller Gruppen nicht zur Fixierung geeignet. Da ein geeigneter Dithiophosphonatoligand unter möglichst milden Bedingungen durch Umsetzung einer optisch aktiven Hydroxylkomponente mit 4-Methoxyperthiophosphonsäureanhydrid dargestellt werden sollte (vgl. Gl. 1, Kap.2), galt es also, eine chirale Hydroxylverbindung zu finden, die noch eine zweite zur Reaktion mit dem "Spacer" geeignete funktionelle Gruppe trägt. Die gesuchte Verbindung 17 mußte folgende Voraussetzungen erfüllen:

Y-R*-OH **17**

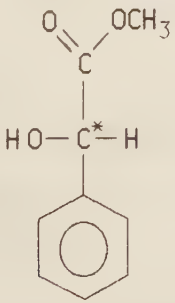
a) Die funktionelle Gruppe Y sollte in bezug auf die beabsichtigte Umsetzung mit Perthiophosphonsäureanhydrid eine geringere Nukleophilie besitzen als die OH-Gruppe.

b) Die funktionellen Gruppen Y (des chiralen Substituenten 17) und X (des Spacers 16) sollten unter Bedingungen miteinander reagieren, die weder zu einer Beeinträchtigung der komplexbildenden >P(S)S⁻ Gruppe, noch zu einer Racemisierung des chiralen Zentrums R* führen.

c) In der Verbindung 17 sollte das chirale Zentrum möglichst direkt in Nachbarstellung zur Hydroxylgruppe sterisch anspruchsvolle Substituenten tragen. Nur dann besteht nämlich die Wahrscheinlichkeit, daß der mit 17 als optisch aktivem Substituenten hergestellte Dithiophosphonato-nickel(II)komplex eine enantiospezifische Wechselwirkung mit enantiomeren Lewis-Basen zeigt.

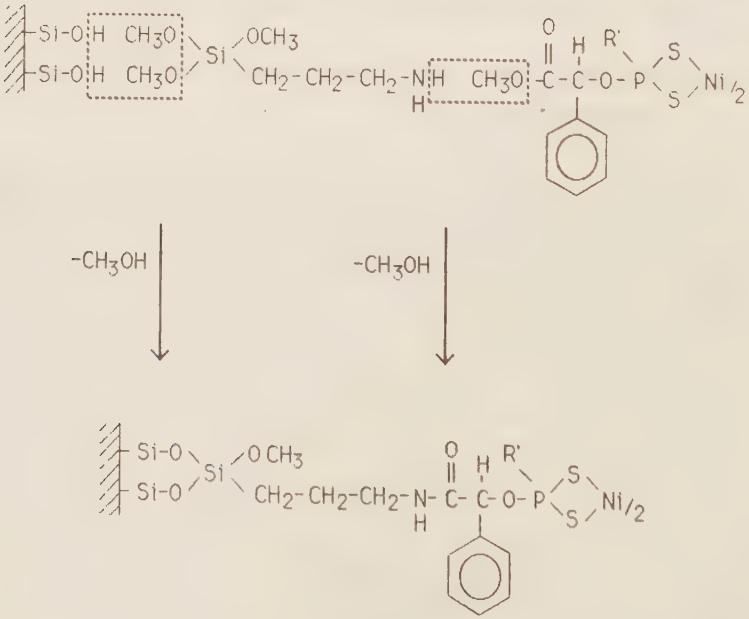
d) Die Hydroxylverbindung (17) sollte kommerziell in optisch reiner Form preiswert erhältlich sein.

Als Hydroxylkomponente, die diese Voraussetzungen weitestgehend erfüllt, erschien der (S) α-Hydroxyphenylessigsäuremethylester 6 besonders geeignet, da er mittels eines aminofunktionalisierten "Spacers" an das Silicagel gebunden werden kann.



6

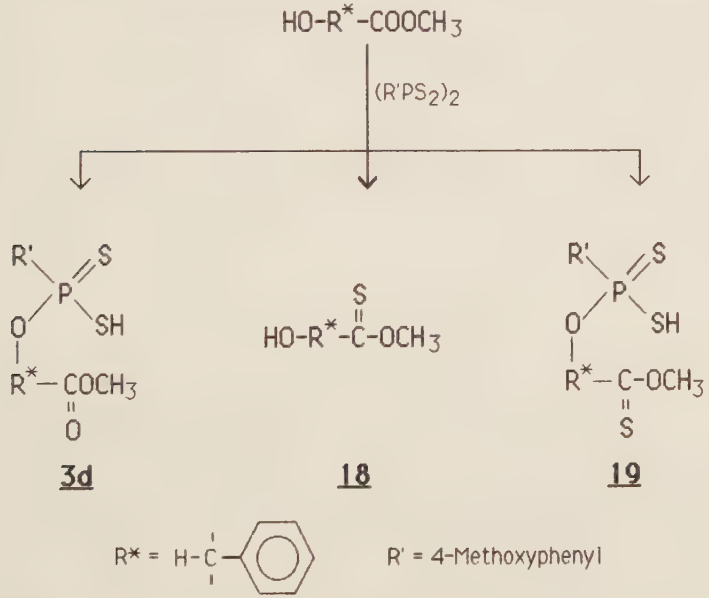
Es galt also, zunächst durch Umsetzung der Hydroxylkomponente 6 mit 4-Methoxyphenylperthiophosphonsäureanhydrid ein optisch aktives Dithiophosphonat und daraus den entsprechenden Dithionickel(II)komplex darzustellen. Dieser war sodann auf die Enantiospezifität seiner Addukt-bildung mit enantiomeren Stickstoffbasen zu untersuchen. Falls er sich als enantiospezifisch erwies, sollte seine Fixierung an Silicagel versucht und die Eignung des so erhaltenen optisch aktiven Trägermaterials als Adsorbens zur Trennung racemischer Stickstoffbasen untersucht werden. Die Fixierung sollte dabei nach folgendem Schema erfolgen:



3.2. Synthese und Eigenschaften des (S) O-(Methoxycarbonyl-phenyl)-methyl- 4-methoxyphenyl-dithiophosphonsäureesters und seiner Ammoniumsalze

3.2.1. Darstellung und Eigenschaften des Dithiophosphonsäureesters

Bei der Umsetzung von 4-Methoxyphenylperthiophosphonsäureanhydrid mit Hydroxycarbonsäureestern bestehen zwei Reaktionsmöglichkeiten, die theoretisch zu drei unterschiedlichen Produkten führen können.



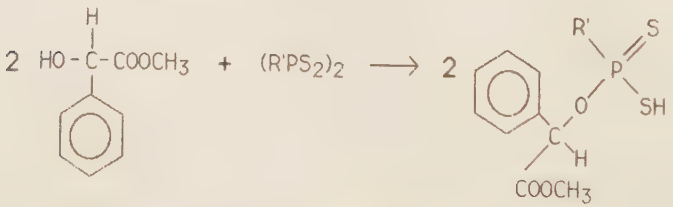
3d **18** **19**

R* = H-C(CH3)(C6H5) R' = 4-Methoxyphenyl

Zum einen kann also der Hydroxycarbonsäureester als normale Hydroxyl-komponente reagieren, wobei der gewünschte Dithiophosphonsäureester 3d entsteht.

Zum zweiten kann der Carbonylsauerstoff durch das Perthiophosphonsäureanhydrid ("Lawessons-Reagenz") unter Bildung von 18 gegen Schwefel ausgetauscht werden [66,67]. Schließlich ist auch noch die gleichzeitige Reaktion der Hydroxyl- und der Carbonsäureestergruppe mit dem Perthiophosphonsäureanhydrid denkbar (19).

Da Alkohole sich schon unter relativ milden Bedingungen (60-80 °C) mit Perthiophosphonsäureanhydriden umsetzen [16], Carbonsäureester aber erst bei Temperaturen über 100 °C langsam unter O/S-Austausch reagieren [66], kann die alleinige Bildung des Hydroxythioacylats (18) ausgeschlossen werden. Die Nebenreaktion zu 19 sollte sich vermeiden lassen, wenn man die Umsetzung bei möglichst niedrigen Temperaturen durchführt und die exakte Stöchiometrie gemäß Gleichung 17 einhält.



(17)

6 R' ≡ 4-Methoxyphenyl 3d

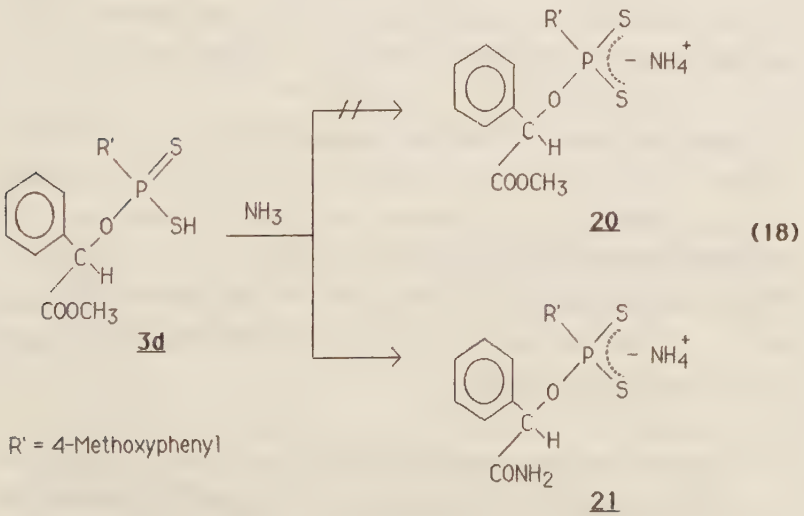
Tatsächlich erhält man durch Umsetzung von optisch reinem (S) α-Hydroxyphenylessigsäuremethylester 6 mit 4-Methoxyphenylperthiophosphonsäureanhydrid in Toluol bei 60 °C gemäß Gleichung 17 den gewünschten Dithiophosphonsäureester 3d in quantitativer Ausbeute als farbloses Öl.

Wie schon im Falle der O-Terpenyl-4-methoxyphenyl-dithiophosphonsäureester 3a-c beobachtet wurde (vgl. Kap. 2), tritt auch beim Lösen des Dithiophosphonsäureesters 3d in niederen Alkoholen bei Raumtemperatur eine sofortige quantitative Umesterung zu den entsprechenden O-Alkoxy-

4-methoxyphenyl-dithiophosphonsäureestern 12a-c (vgl. Gl.3, S.12) ein. Aus diesen Reaktionslösungen kann der abgespaltene (S) α-Hydroxyphenylessigsäuremethylester 6 in optisch reiner Form zurückgewonnen werden.

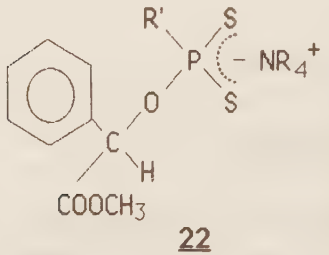
3.2.2. Die Alkylammoniumdithiophosphonate

Versucht man, aus der Lösung des Dithiophosphonsäureesters 3d durch Einleiten von Ammoniak das Ammoniumdithiophosphonat 20 auszufällen, so findet gemäß Gleichung 18 nicht nur die Neutralisation der Säure zu 20, sondern auch die Reaktion der Carbonsaureestergruppe mit dem NH_3 zum Amid 21 statt.



(18)

Neutralisiert man den Dithiophosphonsäureester 3d jedoch in Toluol mit Triethylamin bzw. n-Propylamin, so unterbleibt letzterer Vorgang, und man erhält die gewünschten Ammoniumsalze 22a und b.



22

R' = 4-Methoxyphenyl

	NR_4
22a	$NH(C_2H_5)_3$
22b	$NH_3(C_3H_7)$
22c	$N(CH_4)_3$

Das Triethylammoniumsalz 22a kann analog zu den Triethylammoniumsalzen der O-Terpenyl-4-methoxyphenyl-dithiophosphonate 13a-c (vgl. Gl 4, S.13) auch direkt durch die Reaktion von 4-Methoxyphenylperthiophosphonsaureanhydrid mit (S) α-Hydroxyphenylessigsäuremethylester 6 in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Triethylamin erhalten werden.

Da für die spätere Fixierung des Liganden 22 an den Träger ein Salz gefordert war, das in organischen Lösungsmitteln löslich ist, dessen Kation aber keine Brönstedt-Säure darstellt (vgl. Kap.3.4.), wurde auch das Tetramethylammoniumsalz 22c dargestellt. Dazu wurde eine Lösung des Dithiophosphonsäureesters 3d in Toluol mit der stöchiometrischen Menge einer ca. 20 %igen methanolischen Tetramethylammoniumhydroxyd-Lösung bei -10 °C zur Reaktion gebracht.

Tetramethylammoniumhydroxyd ist als Hydrat oder in Lösung beständig und zerfällt sonst allmählich in Triethylamin und Methanol [68].

Aus diesem Grunde ist es kommerziell nur in verdünnter methanolischer Lösung erhältlich. Gibt man diese Lösung bei Raumtemperatur zur Lösung des Dithiophosphonsäureesters 3d in Toluol, so erfolgt die Umesterung von 3d mit dem Methanol schneller als die Neutralisation,. und man erhält das Tetramethylammoniumsalz des O-Methoxy-4-methoxyphenyl-dithiophosphonats.

Alle Ammoniumsalze 22 bilden nach dem Umkristallisieren farblose Kristalle, die in niederen Alkoholen und chlorierten Kohlenwasserstoffen gut, in aromatischen Kohlenwasserstoffen mäßig und in nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen, Ethern und Wasser kaum löslich sind.

Analog zu den Triethylammonium-O-terpenyl-4-methoxyphenyl-dithiophosphonaten 13a-c (vgl. Kap. 2) wurden Untersuchungen zur Umesterungsgeschwindigkeit von 22a mit Methanol, Ethanol und Isopropanol in HCl-saurer Lösung durchgeführt. Es zeigte sich im Vergleich zu den Terpenylanalogen (vgl. Tab.1, S.15), daß hierbei die $^{31}P\{^{1}H\}$-spektroskopisch ermittelten Umesterungsgeschwindigkeiten höher sind und daß auch die Umesterung mit Isopropanol bei gleicher Säurekonzentration quantitativ erfolgt.

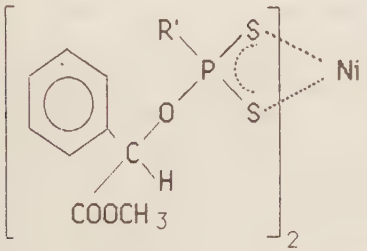
Tab. 6 : Umesterungsgeschwindigkeit des Triethylammoniumdithiophosphonats 22a in Alkoholen nach Zugabe von 5 Mol-% HCl bezogen auf die Stoffmenge von 22a

	t_{MeOH}	t_{EtOH}	$t_{i\text{-}PrOH}$
22a → 14	1.5 h	2.5 h	10 h

Möglicherweise ist dieser Befund auf eine im Vergleich zu den Terpenylsubstituenten in 13a-c geringere sterische Hinderung des trigonal-bipyramidalen Übergangszustandes durch den Methoxycarbonyl-phenyl-methyl-substituenten 10 in 22a zurückzuführen. Da der Substituent 10 auch als Benzylanaloges angesehen werden kann, ist die Möglichkeit zu diskutieren, ob die Umesterung nach einem S_N2-Mechanismus unter P-O-Spaltung, oder aber nach einem S_N1-Mechanismus unter Alkyl-Sauerstoffspaltung und Ausbildung eines stabilen Benzylcarboniumions abläuft [31,69]. Die Tatsache, daß weder eine Racemisierung des abgespaltenen (S) α-Hydroxy phenylessigsäuremethylesters 6, noch die Bildung von Alkyl-O-(methoxycarbonyl-phenyl)methylether nachgewiesen werden konnte, spricht für einen S_N2-Mechanismus, wie er auch für die Umesterung der O-Terpenyl-4-methoxyphenyl-dithiophosphonate 13a-c anzunehmen ist.

3.3. Bis - ((S) O-methoxycarbonyl-phenyl-methyl - 4-methoxyphenyl - dithiophosphonato) nickel (II)

Der Dithiophosphonato-nickel(II)-komplex 5d kann durch Umsetzung der Ammoniumsalze 22a, b oder c mit Nickel(II)chlorid in Methanol dargestellt werden.



R' = 4-Methoxyphenyl

5d

Dabei ist es erforderlich, die methanolische Lösung des Ammoniumsalzes zu einer stöchiometrischen oder überschüssigen Menge des Nickel(II)chlorids in Methanol zu tropfen. Es bildet sich eine bräunlich-violette Lösung, @aus der sich der Nickelkomplex 5d in tiefvioletten Kristallen abscheidet.

Tropft man hingegen umgekehrt die Nickel(II)chloridlösung zur Lösung von 22a, so daß während der Zugabe immer ein Überschuß des Ammoniumsalzes vorhanden ist, so bildet sich zuerst eine dunkelbraune Lösung, aus der spontan ein paramagnetischer (μ_{eff} = 3.2 B.M. ; 295 K), ockerfarbener, feinkristalliner Niederschlag ausfällt. Dieser ist in Wasser, Methanol, Aceton, nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen und Diethylether unlöslich. In chlorierten bzw. aromatischen Kohlenwasserstoffen und Tetrahydrofuran löst er sich mit violetter Farbe. Die ^{1}H-NMR- und UV-VIS-Spektren dieser violetten Lösungen entsprechen solchen, die den Nickelkomplex 5d und das Ammoniumsalz

22a im molaren Verhältnis 1:1 enthalten. Das ockerfarbene Produkt ist also vermutlich, und hierfur sprechen auch die Analysenwerte, ein 1:1-Addukt beider Komponenten, das in Lösung vollständig dissoziiert. Nach einiger Zeit wandelt sich der Feststoff unter Violettfärbung in ein Gemisch beider Komponenten um, aus dem das Ammoniumsalz 22a mit kaltem Methanol herausgelöst werden kann, so daß reines 5d zurückbleibt.

Der Nickelkomplex 5d ist in Wasser nicht, in Alkoholen wenig, in chlorierten bzw. aromatischen Kohlenwasserstoffen jedoch gut löslich. Die planare Koordinationsgeometrie von 5d wird durch seinen Diamagnetismus und sein Elektronenspektrum bestätigt. Die Absorptionen stimmen nach Lage und Intensität mit denen anderer planarer Dithiophosphonato-nickel(II)-komplexe [21,22] überein (vgl. auch: Kap.2.2., S.19). In Tabelle 7 sind neben den Maxima der Absorptionsbanden auch Lage und Vorzeichen der Cottoneffekte angegeben.

Tab. 7 : Lage der UV-VIS-Absorptionsmaxima, die zugehörigen Extinktionskoeffizienten sowie Lage und Vorzeichen der Cotton-Effekte des Dithiophosphonato-nickel(II)komplexes 5d , (Schultern in Klammern)

	UV-VIS-Absorptionsmaxima		Cotton-Effekte	
$\tilde{\nu}_i$	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	ε [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Vorzeichen
$\tilde{\nu}_1$	14460	110	14700	+
$\tilde{\nu}_2$	18740	121	18900	-
$\tilde{\nu}_3$	25640	(2030)	26000	-
$\tilde{\nu}_4$	30520	27430		

Da der Komplex 5d als Ausgangsmaterial zur Herstellung eines chiral modifizierten Trägermaterials dienen soll, galt es nun, sein enantiospezifisches Verhalten bei der Adduktbildung mit enantiomeren Lewisbasen zu untersuchen.

Die kalorimetrischen und UV-VIS-spektroskopischen Untersuchungen der Adduktbildung des Komplexes 5d mit (+)- bzw. (-)Ephedrin ((+)15 bzw. (-)15) wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, die für analoge Untersuchungen an Bis-(O,O'-diterpenyldithiophosphato)- und Bis-(4-methoxyphenyl-O-terpenyl-dithiophosphonato)-nickel(II)komplexen (1a-c bzw. 5a-c) in Kapitel 2.2.2. beschrieben sind.

Laut UV-VIS-spektroskopischen Untersuchungen liegt auch bei der Lösung von 5d in Toluol ($c = 5 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1}) mit einem 30-fachen molaren Überschuß an Ephedrin vollständige Diadduktbildung vor. Das Elektronenspektrum dieser Lösung zeigt Absorptionen, wie sie nach Lage und Intensität für oktaedrische Nickelkomplexe zu erwarten sind und auch für vergleichbare Diaddukte gefunden wurden [6,11-13,50,54,58] (Zuordnung: vgl. Kap.2.2.2.1, S.28).

Tab. 8 : UV-VIS-Absorptionsmaxima der Lösungen des Nickelkomplexes 5d mit Ephedrin 15 in Toluol; (Schultern in Klammern); $c_{Ni\text{-}Komplex} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1}, $c_{Ephedrin} = 1.5 \cdot 10^{-1}$ mol·l^{-1}; T = 298 K; $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}], ε [l·mol^{-1}·cm^{-1}]

$\tilde{\nu}_1$	ε_1	$\tilde{\nu}_2$	ε_2	$\tilde{\nu}_3$	ε_3
8700	18	14720	17	24100	(480)

Die Ergebnisse der kalorimetrischen und UV-VIS-spektroskopischen Untersuchungen sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tab. 9 :

a) Reaktionsenthalpien der Diadduktbildung (ΔH) von festem Dithionickel(II)komplex 5d mit einer Lösung von (+)15 ($\hat{=} \Delta H^{(+)}$) bzw. (-)15 ($\hat{=} \Delta H^{(-)}$) in Toluol; (Standardabweichung in Klammern); $c_{Ni\text{-}Komplex} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1}, $c_{Ephedrin} = 1.5 \cdot 10^{-1}$ mol·l^{-1}; T=298 K

$\Delta H^{(+)}$ [kJ·mol^{-1}]	$\Delta H^{(-)}$ [kJ·mol^{-1}]	$\lvert\Delta(\Delta H)\rvert$
- 105.0 (0.38)	- 109.8 (0.35)	4.8

b) Extinktionen der UV-VIS-Absorptionsbande $\tilde{\nu}_2$=18740 cm^{-1} des Nickelkomplexes 5d in Toluol in Gegenwart von (+)15 ($\hat{=} E^{(+)}$) bzw. (-)15 ($\hat{=} E^{(-)}$) ; T = 298 K; $\Delta E = |E^{+} - E^{-}|$;
$c_{Ni\text{-}Komplex} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1}, $c_{Ephedrin} = 5 \cdot 10^{-2}$ mol·l^{-1}

$E^{(+)}$	$E^{(-)}$	ΔE
0.238	0.213	0.025

Der für den Nickelkomplex 5d ermittelte Wert von $\Delta(\Delta H)$ = 4.8 kJ·mol^{-1} - als Maß für die Enantiospezifität der Adduktbildung - liegt somit nur geringfügig unter dem des Bis-[O-(-)menthyl-4-methoxyphenyl-dithiophosphonato]nickel(II) 5b (5.1 kJ·mol^{-1}, vgl. Kap.2.2.2 1.), dem bisher maximal in dieser Stoffklasse beobachteten Wert.

Die Ergebnisse der UV-VIS-spektroskopischen Untersuchungen (Tab. 9b) zeigen, daß auch im Falle des esterfunktionalisierten Dithionickel(II)-komplexes 5d ein stärker negativer Wert der Adduktbildungsenthalpie eine höhere Stabilität der Addukte impliziert (vgl. Kap.2.2.2.2.).

3.4. 4-Methoxyphenyl-(S) O - N-(propylcarbamid-phenyl)-methyl-dithiophosphonat

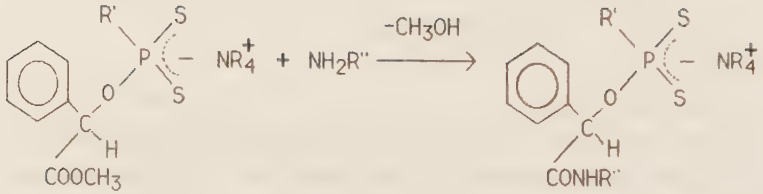
Da der Bis-[(S) O-methoxycarbonyl-phenyl-methyl-dithiophosphonato]-nickel(II)komplex 5d eine deutliche Enantiospezifität bei der Adduktbildung mit den Enantiomeren des Ephedrins zeigt, sollte nun als nächster Schritt zur Fixierung dieses Komplexes an einem aminofunktionellen "Spacer" (vgl. Abschnitt 3.1, S.42) untersucht werden, ob und unter welchen Bedingungen sich die Estergruppe mit primärem Amin zum sekundären Carbonsäureamid umsetzt.

An Stelle des kostspieligen und feuchtigkeitsempfindlichen 3-Aminopropyltrimethoxisilans wurde bei orientierenden Vorversuchen zunächst n-Propylamin verwendet. Die direkte Reaktion des Komplexes 5d mit n-Propylamin führte nicht zum gewünschten Ergebnis.

Da 5d mit dem primären Amin ein Addukt bildet, war es erforderlich, den Nickelkomplex mit einem Überschuß an n-Propylamin umzusetzen. Führt man diese Reaktion in einer verdünnten Lösung des Amins durch, so findet keine weitergehende Reaktion statt und man gewinnt den unveränderten Ausgangskomplex 5d zurück.

Löst man hingegen den Komplex 5d unter Erwärmen in n-Propylamin, so erhält man nach dem Abdampfen des überschüssigen Amins einen violettgefärbten öligen Rückstand, der laut $^{31}P\{^1H\}$-Spektrum aus einer Vielzahl von Produkten besteht, die sich weder durch Kristallisation noch durch Umfällungsversuche trennen lassen.

Daher wurde bei weiteren Versuchen das Triethylammoniumsalz 22a in einem Überschuß von n-Propylamin gelöst und bei der Siedetemperatur des Amins (47.5 °C) gemäß Gleichung 19 zur Reaktion gebracht.



22 23 (Gl.19)

R' = 4-Methoxyphenyl

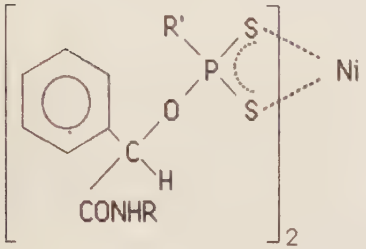
R'' = n-Propyl

22,23	NR_4
a	$NH(C_2H_5)_3$
b	$NH_3(C_3H_7)$
c	$N(CH_3)_4$

Es stellte sich jedoch heraus, daß neben der Amidbildung auch noch das Triethylammonium-Kation gegen das n-Propylammonium-Ion ausgetauscht wird. Es entstand also nicht das Triethylammoniumsalz 23a sondern das N-Propylammoniumsalz 23b. Dieser Reaktionsverlauf ist im Hinblick auf die beabsichtigte analoge Reaktion mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan unerwünscht, da bei der Fixierung des resultierenden 3-Trimethoxysilyl-propylammoniumsalzes neben dem Ligand-Anion auch das Kation kovalent am Trägermaterial gebunden würde.

Es zeigte sich, daß der Austausch des Kations gegen das n-Propylammoniumion vermieden werden kann, wenn man statt 22a das quartäre Ammoniumsalz 22c mit überschüssigem n-Propylamin umsetzt. Hierbei entsteht das amid-funktionalisierte Tetramethylammoniumsalz 23c.

Aus diesem kann anschließend der Dithionickel(II)komplex 24 mit Nickel(II)chlorid in methanolischer Lösung als violetter, feinkristalliner Niederschlag gewonnen werden.



24

R' = 4-Methoxyphenyl

R = n-Propyl

Die aus Toluol/Hexan erhaltenen tiefvioletten Kristalle sind in chlorierten bzw. aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie in THF gut, in Alkoholen mäßig und in Wasser und nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen nicht merklich löslich.

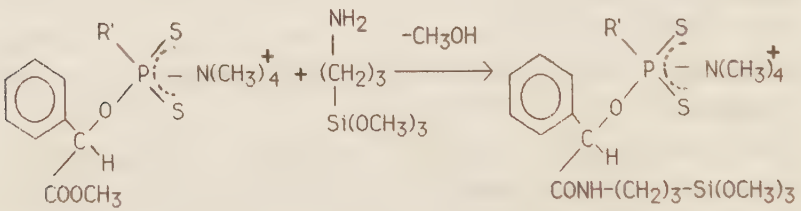
Das UV-VIS-Spektrum einer Lösung von 24 unterscheidet sich hinsichtlich Lage und Intensität der Absorptionsmaxima nur unwesentlich von dem des esterfunktionalisierten Dithionickelkomplexes 5d (vgl. Abschnitt 3.3., S.50). Eine inter- bzw. intramolekulare Adduktbildung zwischen dem zentralen Nickelatom und dem Amid-Stickstoff ist aufgrund des UV-VIS-Spektrums und des Diamagnetismus dieses Komplexes auszuschließen. Gegen eine intermolekulare Adduktbildung spricht außerdem die osmometrisch bestimmte Molmasse, derzufolge 24 in Toluol monomer vorliegt.

3.5. Darstellung und Fixierung des Tetramethylammonium-4-methoxyphenyl- (S) O-[N-(ω-trimethoxysilyl)-propylcarbamid-phenyl]-methyl - dithiophosphonats

3.5.1. Darstellung und Eigenschaften

Der im vorherigen Abschnitt aufgezeigte Weg zur Amidfunktionalisierung des Tetramethylammonium-dithiophosphonats 22c sollte nun mit 3-Amino-propyltrimethoxysilan (3-APTMS) statt mit n-Propylamin durchgeführt werden, um zu ermitteln, ob unter diesen Bedingungen auch das als "Spacer" fungierende 3-APTMS mit 22c gemäß Gleichung 20 reagiert.

(Gl.20)



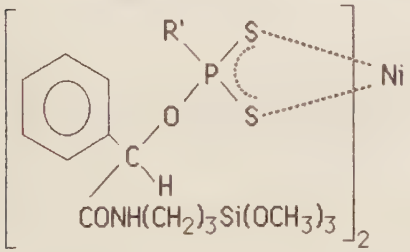
22c R' ≡ 4-Methoxyphenyl 25

Da 22c in überschüssigem 3-APTMS kaum löslich ist, wurde die Suspension dieses Salzes in 3-APTMS auf 85 °C erwärmt und mit soviel Methanol versetzt, daß soeben eine homogene Reaktionslösung entstand. Nach ca 10 h bei 85 °C war die vollständige Umsetzung erfolgt. Die Reaktionslösung wurde dann im Vakuum bei 60 °C von Methanol befreit und anschließend überschüssiges 3-APTMS bei 60 °C/133 mPa abdestilliert. Als Rückstand resultierte ein farbloses Öl, das zur Entfernung geringer Anteile an 3-APTMS bei 60 °C mehrmals mit n-Heptan digeriert und anschließend im Vakuum bei

60 °C getrocknet wurde. Auf diese Weise erhielt man das gewünschte amidsilan-modifizierte Tetramethylammoniumsalz 25 als glasklares, zähes Öl in praktisch quantitativer Ausbeute. Führt man die genannten Verfahrensschritte bei Temperaturen aus, die höher sind als die jeweils angegebenen, so ist das entstehende Salz 25 durch Zersetzungsprodukte verunreinigt.

25 ist in Methanol gut, in höheren Alkoholen, chlorierten bzw aromatischen Kohlenwasserstoffen und THF mäßig und in nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen kaum löslich. Zudem führt der Versuch, höher konzentrierte Lösungen in chlorierten bzw aromatischen Kohlenwasserstoffen und THF durch Erwärmen auf > 60 °C herzustellen, ebenfalls zur allmählichen Zersetzung des Produktes.

Im Gegensatz zur Darstellung des amidfunktionalisierten Nickelkomplexes 24 gelang die Herstellung eines analogen trimethoxysilyl-funktionalisierten Komplexes 26 durch Umsetzung von 25 mit Ni^{2+}-Ionen nicht.



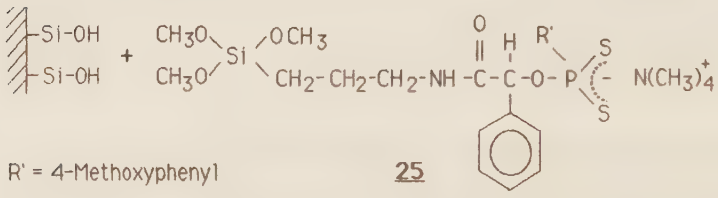
R' = 4-Methoxyphenyl

26

In Methanol bildete sich zwar die auch bei der Darstellung der Komplexe 5d und 24 beobachtete bräunlich-violette Lösung, aus der sich der erwartete Nickelkomplex jedoch nicht abscheidet. Engt man die Reaktionslösung zur Trockene ein, so erhält man ein bräunlich violettes Öl, das sich durch Umfällungs- und Kristallisationsversuche nicht weiter reinigen läßt. Dies trifft im übrigen auch auf die Komplexe 5d und 24 zu, diese lassen sich nur

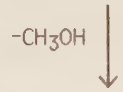
dann rein erhalten, wenn sie aus der methanolischen Reaktionslösung heraus kristallisieren.

Da somit der zur Fixierung an den Träger vorgesehene modifizierte Nickelkomplex 26 nicht verfügbar war, sollte nunmehr versucht werden, zuerst den funktionalisierten Liganden in Form seines Tetramethylammoniumsalzes 25 gemäß Gleichung 21 an Silicagel zu fixieren, um anschließend den Nickelkomplex auf dem Träger selbst zu erzeugen.

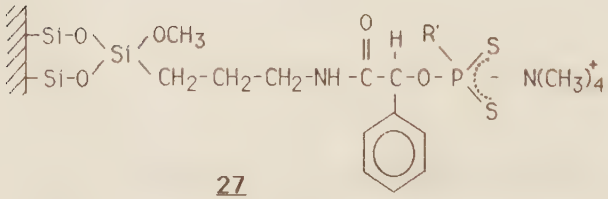


R' = 4-Methoxyphenyl

25



(G121)



27

Das Löslichkeitsverhalten von 25 stellt jedoch eine kaum zu überwindende Schwierigkeit bei der Fixierung dar. Die in der Literatur beschriebenen Umsetzungen trialkoxysilyl-modifizierter Verbindungen mit Silicagel erfolgen nämlich ausschließlich in siedendem Toluol bzw. THF, wobei der während der Reaktion entstehende Alkohol vorzugsweise azeotrop entfernt wird [70-74] Unter diesen Bedingungen läßt sich 25 jedoch, wie

erwähnt, nicht unzersetzt umsetzen. Versuche, die Reaktion in Toluol bzw. THF bei 60 °C durchzuführen, erwiesen sich nicht als erfolgreich, zumal aufgrund der Schwerlöslichkeit von 25 in diesen Lösungsmitteln nur sehr geringe Konzentrationen vorlagen. Auch Versuche, die gewünschte Fixierungsreaktion durch Umsetzung des Silicagels mit einer konzentrierten methanolischen Lösung von 25 in der Siedehitze zu erreichen, führten nicht zum Ziel.

Es zeigte sich jedoch, daß die Umsetzung gemäß Gleichung 21 bereits bei Temperaturen von maximal 30 °C stattfand, wenn man sie in einem Ultraschallbad ablaufen ließ. Hierzu wurde das Silicagel in einer methanolischen Lösung des Tetramethylammoniumsalzes 25 ($c \approx 3 \cdot 10^{-1}$ mol·l^{-1}) suspendiert und ca. 10 h unter oftmaligem Schütteln mit Ultraschall (ca. 50 kHz) bestrahlt, wobei die Temperatur des Ultraschallbades durch Zugabe von Eis unter 30 °C gehalten wurde.

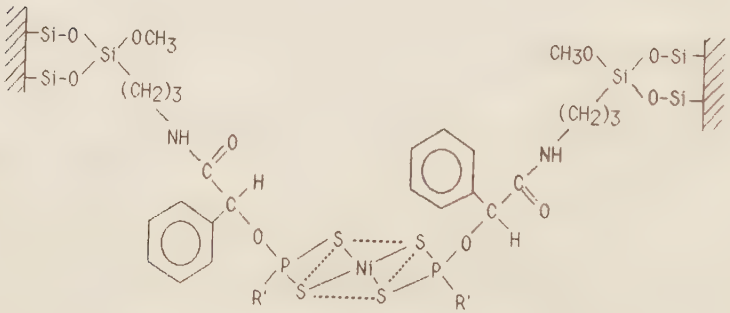
Die Anwendung von Ultraschall auf chemische Reaktionen mit dem Ziel, die Ausbeute beträchtlich zu erhöhen, Umsetzungen erst möglich zu machen bzw. im Falle von Konkurrenzreaktionen andere Produkte als unter "normalen" Reaktionsbedingungen zu bevorzugen, wird unter dem Begriff "Sonochemie" zusammengefaßt. Den Effekt, den der Ultraschall in einer Reaktionslösung ausübt, kann man sich etwa wie folgt vorstellen [75]:

Die Schallwelle pflanzt sich in der Flüssigkeit in Form von Dehnungs- und Druckwellen fort. Ist der (negative) Dehnungsdruck -evt. aufgrund von Interferenzverstärkung- so groß, daß er die intermolekularen Kräfte der Flüssigkeit überwinden kann, entstehen für kurze Zeit "leere Räume" ("cavities") innerhalb der Reaktionslösung, die bei der darauffolgenden Kompression unter Freisetzung großer Energiemengen (Druck, Temperatur) zusammenbrechen. Der Effekt, den der Ultraschall

auf die Reaktion hat, nimmt dabei mit abnehmender Temperatur und beim Übergang zu stärker assoziierten Lösungsmitteln zu.

Das überschüssige, nicht fixierte Salz 25 kann anschließend in reiner Form zurückgewonnen und für weitere Fixierungszyklen eingesetzt werden.

Das farblose, rieselfähige, modifizierte Silicagel 27, dem aufgrund seiner Gewichtszunahme eine Belegungsdichte von ca. 0.36 mmol/g zukommt, wurde sodann mehrfach mit überschüssigem Nickel(II)chlorid in methanolischer Lösung behandelt, wobei sich auf dem Silicagel der kovalent gebundene Dithionickelkomplex 28 bilden sollte:



R' ≡ 4-Methoxyphenyl

28

Ob das dabei gebildete bräunlich violette Produkt tatsächlich dem postulierten Nickelkomplex 28 entspricht, wird im folgenden Abschnitt untersucht.

3.5.2. Charakterisierung und Eigenschaften des modifizierten Tragers

Im folgenden ist zu klären

1 ob der postulierte Dithionickel-komplex 28 kovalent, in optisch reiner Form und planarer Koordinationsgeometrie an das Trägermaterial gebunden ist

2 wie groß die Belegungsdichte des Nickelkomplexes 28 bzw. des Tetramethylammoniumsalzes 27 auf dem Trägermaterial ist.

Die Frage der Koordinationsgeometrie von 28 läßt sich anhand UV-VIS-remissions-spektroskopischer Messungen klären. Der an Silicagel fixierte Nickelkomplex 28 weist in trockenem Zustand eine bräunlich-violette, in Suspensionen chlorierter bzw aromatischer Kohlenwasserstoffe eine tiefviolette Färbung auf. 28 zeigt im UV-VIS-Remissionsspektrum Absorptionsbanden, die nach Lage und relativer Intensität mit denjenigen des nichtfixierten amid-funktionalisierten Nickelkomplexes 24 nahezu identisch sind (siehe Tabelle 10). Die Tatsache, daß auch unterhalb 10 000 cm^{-1} keine weiteren Absorptionen auftreten, läßt es als sicher erscheinen, daß der Nickelkomplex auch im fixierten Zustand in planarer Koordinationsgeometrie vorliegt [76].

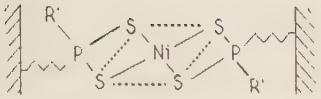
Tab. 10. Lage und relative Intensität (I) der Absorptionsmaxima im Remissionsspektrum der Dithionickel-komplexe 24 und 28

	$\tilde{\nu}_1$ [cm^{-1}]	I [%]	$\tilde{\nu}_2$ [cm^{-1}]	I [%]
24	14280	39.6	18580	41.0
28	14330	43.3	18550	44.3

Auf eine kovalente Bindung des Liganden an das Silicagel in 27 kann schon daraus geschlossen werden, daß das modifizierte Trägermaterial nach der Reaktion (vgl Gl.21, S.58) erschöpfend mit Methanol gewaschen wurde. Nicht kovalent gebundener Ligand wird dabei aufgrund der guten Loslichkeit der Tetramethylammoniumsalze in Methanol vollständig eluiert.

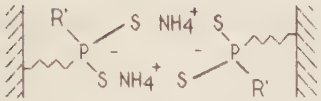
Nach der Überführung des fixierten Tetramethylammoniumsalzes 27 in den Nickelkomplex 28 konnte durch Auswaschen mit Chloroform, Toluol und THF - Lösungsmitteln also, in denen Dithiophosphonato-nickel(II)komplexe im allgemeinen sehr gut löslich sind - kein Komplex im Eluat nachgewiesen werden.

Ein weiterer Hinweis auf die kovalente Bindung des Liganden an das Trägermaterial besteht darin, daß Ionenaustauschexperimente mit dem komplex-modifizierten Silicagel 28 durchführbar sind, ohne daß sich im Verlauf mehrerer aufeinanderfolgender Austauschzyklen die Belegungsdichte merklich vermindert. Die Elution der Nickel-Ionen erfolgt dabei mit Hilfe einer ammoniakalischen Ammoniumchloridlösung. Aufgrund einer Umligandierung werden die Nickel-Ionen als türkisfarbener Nickelhexammin-komplex eluiert, wobei sich der modifizierte Trager gemäß Gleichung 22 unter Bildung des entsprechenden Ammoniumsalzes entfärbt.



+ $6\,NH_3$ + $2\,NH_4^+$ ⟶

28 (G1.22)



+ $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$

29

Die Wiederbeladung des Trägers mit Nickel-Ionen erfolgt anschließend mit einer methanolischen Nickel(II)chlorid-Lösung.

Die Belegungsdichte des modifizierten Silicagels läßt sich daraus auf drei verschiedene Arten ermitteln :

1. Der Metallionengehalt im Eluat wird komplexometrisch bestimmt.
2. Der Gehalt des Trägermaterials an Ammoniumionen ergibt sich aus dem Ergebnis der konduktometrischen Verdrängungstitration mit einer wässrigen NaOH-Lösung (c_{NaOH} = 0.1 mol·l^{-1}).
3. Nach der erneuten Beladung des nun in der Ammoniumform vorliegenden modifizierten Silicagels mit einem definierten Volumen einer eingestellten methanolischen Nickel(II)chlorid-Lösung unter Rückbildung des Nickelkomplexes 28 wird die Menge der eluierten überschüssigen Nickel-Ionen komplexometrisch bestimmt. Der Gehalt an Nickel-Ionen auf dem Trägermaterial resultiert dabei aus der Stoffmengendifferenz zwischen eingesetzten und nicht umgesetzten Nickel-Ionen.

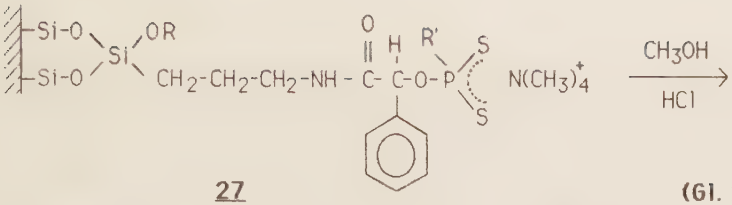
Die Ergebnisse dieser quantitativen Untersuchungen sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Tab. 11 : Belegungsdichte des modifizierten Silicagels 27 und 28 in µmol/g
(Meßwerte unterstrichen, Standardabweichung in runden Klammern; theoretisch berechnete Werte *kursiv*)

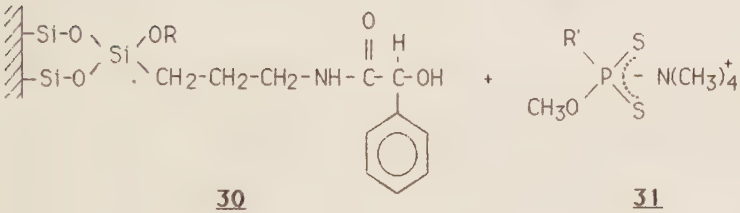
Methode	Belegungsdichte bezogen auf 27	Belegungsdichte bezogen auf 28
1	*358*	179 (2)
2	377 (5)	*189*
3	*360*	180 (3)

Auch nach mehrmaliger Wiederholung des Elutions-Beladungs-Zyklus konnte keine signifikante Verminderung der Belegungsdichte festgestellt werden. Ein Vergleich der nach Methode 1 bzw 3 erhaltenen Ergebnisse mit denen nach Methode 2 ermittelten Stoffmengen zeigt, daß etwa 95 % der fixierten Dithioliganden aufgrund ihrer sterischen Anordnung in der Lage sind, paarweise zu einem planaren Nickel(II)komplex zusammenzutreten.

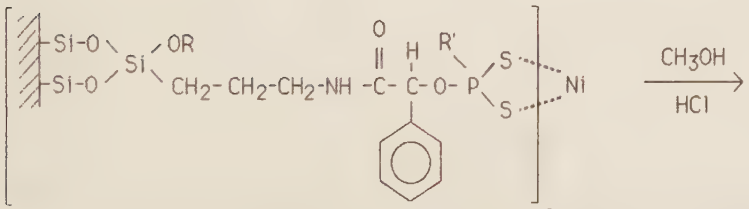
Der Nachweis, daß das chirale Zentrum des Dithiophosphonatoliganden in 27 bzw. 28 unverändert (S)-Konfiguration besitzt, wurde durch Abbaureaktionen erbracht, die in den Gleichungen 23a,b und 24 wiedergegeben sind.



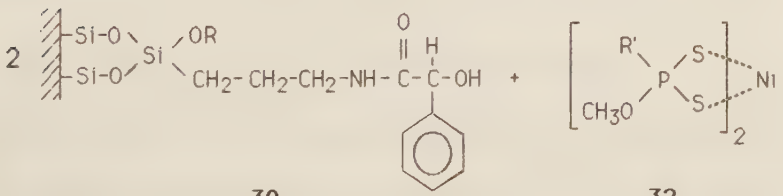
27 (Gl. 23a)



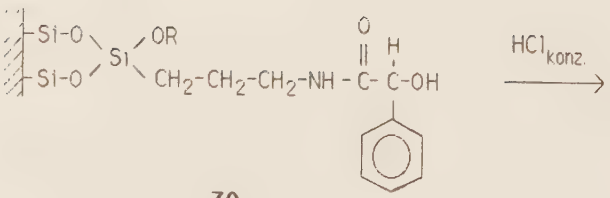
30 31



28 (Gl. 23b)

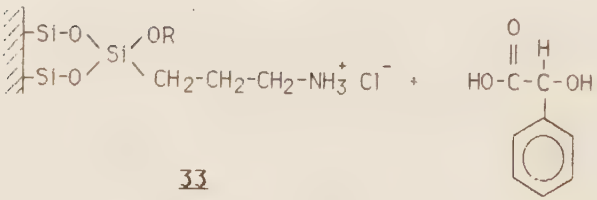


30 32



30

(Gl. 24)



33

Wie in den Kapiteln 2.1.2. und 3.2.2. gezeigt werden konnte, erfolgt mit Methanol/HCl eine rasche, quantitative Umesterung der Ammoniumdithiophosphonate, wobei der chirale Substituent ohne Verlust seiner optischen Aktivität abgespalten wird. Die entsprechende Umesterungsreaktion zeigt auch das fixierte Tetramethylammoniumsalz 27 gemäß Gleichung 23a. Der abgespaltene (S) O-Carbamid-phenyl-methyl-Rest bleibt über die Amidbindung am Trägermaterial (30) gebunden und kann so bequem vom umgeesterten Tetramethylammoniumsalz 31 abgetrennt werden.

Neben den Ammoniumsalzen können auch die Nickelkomplexe von Dithiophosphaten [11,77] und Dithiophosphonaten [22] in saurer, alkoholischer Lösung umgeestert werden. Dementsprechend kann man aus der Suspension des trägergebundenen Nickelkomplexes 28 in Methanol/HCl gemäß Gleichung 23b das Bis-(4-methoxyphenyl-O-methyl-dithiophosphonato)nickel(II) 32 isolieren. Hierbei bleibt am Silicagel (30) der gleiche organische Rest zurück wie in Gleichung 23a.

Der weitere Abbau des in beiden Fällen verbleibenden modifizierten Trägers 30 erfolgt durch Hydrolyse der Amidbindung in konzentriert salzsaurem Medium gemäß Gleichung 24 [78]. Die hierbei in Freiheit gesetzte (S) α-Hydroxyphenylessigsäure zeigt die gleichen Drehwerte wie die ursprünglich in die Synthese eingesetzte Substanz. Eine Racemisierung hat also nicht stattgefunden, so daß man davon ausgehen kann, daß auch der Dithiophosphonato-Ligand in 27 und 28 optisch rein ist.

Das Silicagel bleibt in einer n-propylammoniumchlorid-modifizierten Form (33) zurück . Seine Belegungsdichte bezüglich der Aminogruppen kann acidimetrisch bestimmt werden und liegt mit 370 µmol/g nur wenig unter der Belegungsdichte des fixierten Tetramethylammoniumsalzes 27 (vgl. Tab.11).

3.5.3. Untersuchungen zur Enantioselektivität des chiral modifizierten Trägers 28

Aufgrund der vorangegangenen Untersuchungen kann es als sicher angenommen werden, daß nunmehr ein chirales, komplex-modifiziertes Tragermaterial (28) vorliegt, das den postulierten Dithionickel(II)komplex in optisch reiner Form kovalent gebunden enthält. Die Voruntersuchungen am entsprechenden nichtfixierten Dithionickelkomplex 5d (vgl. Kap.3.3.) lassen erwarten, daß die Adduktbildung racemischer Stickstoffbasen an diesem optisch aktiven Tragermaterial enantioselektiv erfolgt; daß also eines der Basenenantiomeren bevorzugt an den gebundenen Nickelkomplex angelagert wird.

Die Bestimmung der Enantioselektivität der Adduktbildung optisch aktiver Dithionickel-komplexe gegenüber racemischen Basen wurde bisher folgendermaßen durchgeführt [11-14]:

> Zu einer Lösung des optisch reinen Nickelkomplexes wurde ein mindestens 4-molarer Überschuß der racemischen Base gegeben und das entstehende Diaddukt zur Kristallisation gebracht. Das isolierte Diaddukt wurde sodann thermisch oder chemisch gespalten und die hierbei zurück-gewonnene Base auf ihren Drehwert hin untersucht.

Da dieses Verfahren über die Kristallisation des Diadduktes verläuft, lassen die dabei gewonnenen Ergebnisse allerdings nicht zweifelsfrei auf die gleiche Bevorzugung der Gleichgewichtslage in Lösung bzw. in einem chromatographischen System schließen.

Bei der hier betrachteten Adduktbildung mit racemischen Basen können drei diastereomere Diaddukte gebildet werden:

$NiL^*_2B^{(+)}_2$, $NiL^*_2B^{(-)}_2$, $NiL^*_2B^{(+)}B^{(-)}$

I **II** **III**

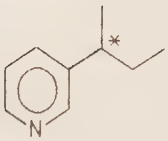
L* ≡ optisch aktiver Dithioligand ; $B^{(+)}$, $B^{(-)}$ ≡ Basenenantiomere

Für die Trennung in einem chromatographischen System ist es entscheidend, welches der beiden Diastereomeren I oder II bevorzugt bei der Chemisorption der Base am chiralen Trägermaterial gebildet wird. Das Diastereomere III führt naturgemäß zu keiner Anreicherung eines Enantiomeren.

Auch im Falle der Anreicherung durch Kristallisation des Diadduktes führt III zu keinem Effekt. Hierbei ist jedoch entscheidend, welches der beiden Diastereomeren I oder II eine geringere Löslichkeit bzw. eine bessere Kristallisierbarkeit besitzt. Dieses Verfahren ist deshalb eher mit der klassischen Methode der Racematspaltung zu vergleichen, bei der die diastereomeren Salze aus racemischen Aminen und optisch reinen Säuren durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden [79].

Auf der Grundlage des nun zur Verfügung stehenden chiralen Adsorbens 28, konnten nun erstmals Untersuchungen zur Enantioselektivität der Adduktbildungsreaktion optisch aktiver Dithiophosphonato-nickel(II)-komplexe mit racemischen Basen ohne vorherige Kristallisation der Diaddukte durchgeführt werden.

Als racemische Basen wurden analog zu den vorangegangenen Untersuchungen [11-14] 3(2-Butyl)pyridin 34 und 4(2-Butyl)pyridin 35 verwendet.



3(2-Butyl)pyridin
34

4(2-Butyl)pyridin
35

Das chiral modifizierte Silicagel 28 wird in der gerade ausreichenden Menge Methanol suspendiert. Dazu gibt man einen vierfach molaren Überschuß der racemischen Base (34 bzw. 35) bezogen auf die Stoffmenge des fixierten Nickelkomplexes. Das modifizierte Trägermaterial verfärbt sich dabei unter Bildung des Diadduktes intensiv grün und kann anschließend durch Filtration abgetrennt werden.

Die Diaddukte des chiralen Trägermaterials 28 mit 34 und 35 zeigen das für oktaedrische Nickelkomplexe typische UV-VIS-Spektrum [6,50], das auch für die entsprechenden Diaddukte des nichtfixierten Dithionickelkomplexes 5d gefunden wird (siehe Tabelle 12).

Tab. 12 : Lage und relative Intensität (I) der UV-VIS-Absorptionsmaxima im Remissionsspektrum der Diaddukte der Dithionickel(II)komplexe 5d und 28 mit den Pyridinbasen 34 und 35 , $\tilde{\nu}$ in [cm^{-1}] , I in [%]

	$\tilde{\nu}_1$	I_1	$\tilde{\nu}_2$	I_2	$\tilde{\nu}_3$	I_3	$\tilde{\nu}_4$	I_4
5d/34	8210	63	14590	67	24040	57	27690	41
5d/35	8220	66	14600	71	23980	62	27720	46
28/34	8260	56	14810	65	24240	59	27470	37
28/35	8180	53	14710	58	24400	50	27600	38

Die am chiralen Träger 28 in Form ihrer Diaddukte adsorbierten Basen 34 und 35 sind thermisch nicht präparativ abspaltbar. Wie DTA/TG-Untersuchungen zeigen, sind die diadduktmodifizierten Materialien bis 80 °C stabil, danach findet ein kontinuierlicher Masseverlust über die Menge des adsorbierten Alkylpyridins hinaus statt, der auf eine Zersetzung der fixierten Dithioliganden schließen läßt.

Die Abspaltung der Base erfolgt deshalb durch Elution der diadduktmodifizierten Träger mit Methanol in einer chromatographischen Säule. Die eluierten sowie die bei der Adduktbildung im Filtrat zurückgebliebenen überschüssigen Basen werden destillativ isoliert. Durch Bestimmung des Drehwertes der isolierten Basen wird die optische Ausbeute [a] der angereicherten Basenenantiomeren ermittelt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

Tab. 13: Optische Ausbeute (P_{ad}) der am chiralen Trägermaterial 28 adsorbierten Basenenantiomere 34 und 35 (Standardabweichung in Klammern)

3(2-Butyl)pyridin (34)		4(2-Butyl)pyridin (35)	
P_{ad} [%]	angereichertes Enantiomer	P_{ad} [%]	angereichertes Enantiomer
1.77 (0.03)	(–)	0.24 (0.02)	(–)

[a] optische Ausbeute $P = \frac{[\alpha]}{[\alpha_{max}]} \cdot 100$ [%] [61]

$[\alpha]_D = 27°$ (34), $[\alpha]_D = 20.2°$ (35) [80]

Die nach der Adsorption in der Lösung verbliebene Base ist an (+)Enantiomerem in gleicher Größe angereichert. Die Ergebnisse zeigen, daß das chirale Adsorbens 28 sowohl im Falle des 4- als auch des 3(2-Butyl)pyridins das (-)Enantiomere bevorzugt adsorbiert. Der bei 35 beobachtete Effekt ist allerdings sehr gering.

Durch vier aufeinanderfolgende Adsorptions-Eluierungs-Zyklen kann bei 34 eine Anreicherung des (-)Enantiomeren von P = 6.8 % erzielt werden. Die erfolgreiche Erhöhung der Anreicherung in mehreren Stufen läßt vermuten, daß das chirale Adsorbens 28 grundsätzlich dazu geeignet sein sollte, racemische Stickstoffbasen chromatographisch zu trennen. Dies soll nun im folgenden anhand des racemischen 3(2-Butyl)pyridins 34 untersucht werden.

3.5.4. Eignung des chiral modifizierten Trägers 28 zur chromatographischen Trennung von racemischem 3(2-Butyl)pyridin

Für die nachfolgenden chromatographischen Untersuchungen wurde eine MPLC-("medium pressure liquid chromatography")-Anordnung benutzt. Dies war notwendig, da die zur Erzielung möglichst hoher Trennstufenzahlen gewählte Korngröße des chiralen Trägermaterials 28 von 20-60 µm ein druckloses Arbeiten mit einer konstanten Flußrate von ≥1 ml/min. nicht zuließ.

Folgende Chromatographie-Säulen wurden verwendet :

Säulen-Nr.	Dimension der Glassäule	Dimension des Füllmaterials
1	200 x 6 mm	30 - 60 µm
2	440 x 6 mm	30 - 60 µm
3	440 x 6 mm	20 - 40 µm

Als mobile Phase erwies sich ausschließlich Methanol als geeignet. Andere Eluenten (höhere Alkohole, Acetonitril, Essigester, THF, Chloroform, Toluol, Pentan) führten zu einer extremen Peakverbreiterung. Auch Lösungsmittelgemische zeigten im Vergleich zu reinem Methanol keine Verbesserung der Laufmitteleigenschaften.

Bei einer Probengröße von mehr als 40 µg 3(2-Butyl)pyridin 34 je Gramm stationärer Phase 28 (Belegungsdichte 180 µmol Ni-Komplex/g) machte sich eine deutliche Überladung der Säulen bemerkbar. Diese Grenze wurde daher bei der Bestimmung der Bodenzahlen nicht überschritten. In Tabelle 14 sind

die mit den angegebenen Säulen erzielten Bodenzahlen N aufgeführt. Diese wurden aus den Chromatogrammen nach Gleichung 25 berechnet [63]

$$N = 5.54 \cdot \frac{(t_R)^2}{(w_{1/2})^2} \qquad \begin{matrix} t_R = \text{Retentionszeit} \\ w_{1/2} = \text{Halbwertsbreite} \end{matrix} \qquad (25)$$

Tab. 14 : Zahl der Theoretischen Böden (N) bei der angegebenen Lineargeschwindigkeit (u) des Eluenten; (zur besseren Anschaulichkeit ist auch die Volumengeschwindigkeit F angegeben)

Säule-Nr.	u [m·s^{-1}]	F [ml·min^{-1}]	N
1	$2 \cdot 10^{-3}$	4	48
2	$2 \cdot 10^{-3}$	4	125
3	$6 \cdot 10^{-4}$	1	330

Als Ergebnis der chromatographischen Versuche läßt sich feststellen, daß - wahrscheinlich bedingt durch die relativ niedrige Zahl der Theoretischen Böden bei gegebener Selektivität und Belegungsdichte des Trägermaterials - in keinem Fall weder eine Trennung, noch eine auf eine Antrennung hinweisende signifikante Asymmetrie des eluierten Peaks beobachtet werden konnte.

Aufgrund der gegebenen apparativen Bedingungen war eine Steigerung der Bodenzahl über eine deutliche Vergrößerung der Säulenlänge wegen der damit verbundenen Druckerhöhung nicht möglich.

In diesem Zusammenhang ist nun von Bedeutung, daß durch die Verwendung von Glassäulen der Durchgang der Proben durch die chromatographische Säule aufgrund der Farbigkeit der Addukte [9,10,58] und des chiralen Trägermaterials selbst optisch verfolgt werden konnte.

$$\underset{\text{violett}}{NiL_2} + B \rightleftharpoons \underset{\text{braun}}{NiL_2B} \qquad \textbf{(26a)}$$

L ≡ Dithioligand
B ≡ Base

$$\underset{\text{braun}}{NiL_2B} + B \rightleftharpoons \underset{\text{grün}}{NiL_2B_2} \qquad \textbf{(26b)}$$

Dabei wurde deutlich, daß nur in einer schmalen Zone unmittelbar nach der Probenaufgabe in hohem Maße eine Diadduktbildung erfolgt. Nur in diesem kleinen Bereich dürften daher die Selektivitätsverhältnisse gelten, die aufgrund der vorangegangenen kalorimetrischen und "Batch"-Untersuchungen bezüglich der Diadduktbildung gefunden wurden (vgl. Kap. 3.3. und 3.5.3.).

Beim Durchgang durch die Säule verbreitert sich jedoch die Probenzone kontinuierlich, womit eine Abnahme der örtlichen Basenkonzentration verbunden ist. Somit erlangt mit abnehmender Basenkonzentration die Monoadduktbildung gemäß Teilgleichung 26a eine immer größer werdende Bedeutung für die Enantioselektivität des optisch aktiven Trägermaterials 28 gegenüber der racemischen Base. Es erhebt sich daher die Frage, ob auch die Monoadduktbildung enantiospezifisch erfolgt und, falls dies der Fall sein sollte, wie groß ihre Enantiospezifität im Vergleich zur Diadduktbildung ist. Im folgenden wird versucht, diese Frage mit Hilfe der UV-VIS-Spektroskopie zu klären.

4. Untersuchungen zur enantiospezifischen Bildung von Monoaddukten eines chiralen Dithiophosphonato-nickel(II)komplexes mit Ephedrin

Die Monoadduktbildung der Reaktion optisch reiner Dithio-nickel(II)-komplexe mit enantiomerenreinen Lewisbasen erfolgt enantiospezifisch, wenn sich für die Reaktionsgleichungen 27a und b unterschiedliche Stabilitätskonstanten β_1 gemäß Gleichung 28a und b ergeben.

$$NiL^*_2 + B^{(+)} \rightleftharpoons NiL^*_2B^{(+)} \qquad \textbf{(27a)}$$

$$NiL^*_2 + B^{(-)} \rightleftharpoons NiL^*_2B^{(-)} \qquad \textbf{(27b)}$$

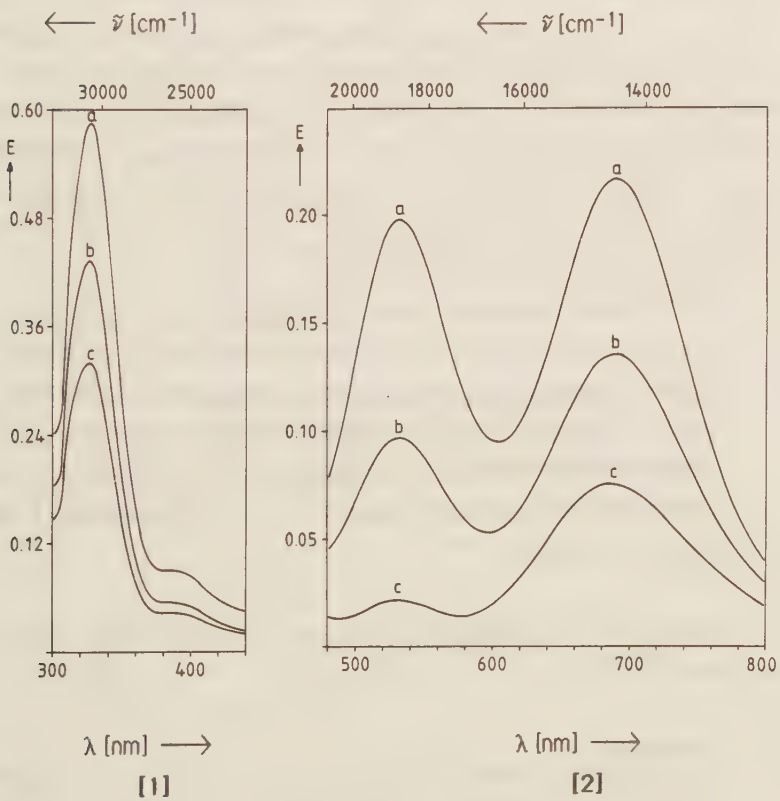
$$\beta_1^{(+)} = \frac{[NiL^*_2B^{(+)}]}{[NiL^*_2] \cdot [B^{(+)}]} \qquad \textbf{(28a)}$$

Enantiospezifität für : $\beta_1^{(+)} \neq \beta_1^{(-)}$

$$\beta_1^{(-)} = \frac{[NiL^*_2B^{(-)}]}{[NiL^*_2] \cdot [B^{(-)}]} \qquad \textbf{(28b)}$$

Die Bestimmung der Stabilitätskonstanten β_1 der Monoaddukte beruht darauf, daß die Extinktionen der Absorptionsbanden im UV-VIS-Spektrum von Lösungen der Dithionickel(II)komplexe in Gegenwart von Basen stark von der Stoffmenge der zugesetzten Base abhängig sind. In Abbildung 5 sind als Beispiel die konzentrationsabhängigen Spektren einer Lösung des hier zu untersuchenden chiralen Dithionickel(II)komplexes 5d mit unterschiedlichen Mengen (+)Ephedrin wiedergegeben.

Abb. 5 : UV-VIS-Spektren von Lösungen des Nickel(II)komplexes 5d in Gegenwart unterschiedlicher Stoffmengen Ephedrin (+)15 in Toluol **[1]** $c_{Ni\text{-}Komplex} = 3 \cdot 10^{-5}$ mol·l^{-1} ; **[2]** $c_{Ni\text{-}Komplex} = 8 \cdot 10^{-4}$ mol·l^{-1}; Molverhältnis 5d : (+)15 = 1 : 5 (**a**), 1 : 10 (**b**),1 : 15 (**c**) ; Schichtdicke: d = 1 cm; T = 293 K



Die Absorptionsbanden des Monoadduktes sind nach Untersuchungen an Bis-(O,O'-diethyl-dithiophosphato)- und Bis-(methyl-4-methoxyphenyl-dithiophosphinato)nickel(II) bei ca. 13000 und 21000 cm^{-1} zu erwarten [9,35,47,58]. Da jedoch selbst bei geringen Basenkonzentrationen neben freiem Nickelkomplex und Monoaddukt stets auch etwas Diaddukt im Gleichgewicht vorliegt [47], sind diese Monoadduktbanden stark von den Übergängen des freien Nickelkomplexes und des Diadduktes überlagert (vgl. Abb.2, S.32) Der CT-Übergang [81,82] des reinen Nickelkomplexes 5d bei $\tilde{\nu}$ = 30560 cm^{-1} wird jedoch einerseits von anderen Absorptionen kaum [a] beeinflußt und besitzt zudem einen um den Faktor 200 größeren Extinktionskoeffizienten als die d-d-Übergänge des zentralen Nickelions. Außerdem nimmt die Extinktion dieser CT-Bande mit fortschreitender Adduktbildung stark ab (siehe Abb.5). Deshalb bietet sich zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten β_1 die Methode nach Benesi und Hildebrand [83,84] an.

Diese Näherungsmethode wurde ursprünglich zur UV-spektroskopischen Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten bei der Charge-Transfer Komplexierung von Iod durch aromatische Kohlenwasserstoffe entwickelt, jedoch inzwischen auf die Adduktbildung von Übergangsmetallkomplexen im allgemeinen und Dithiophosphato- bzw. Dithiophosphinato-nickel(II)komplexen mit Stickstoffbasen im speziellen übertragen [48,85].

Ausgehend von der Bedingung $c_{Ni\text{-}Komplex} \ll c_{Base}$, erhält man die Gleichung 29 [48,84,85]:

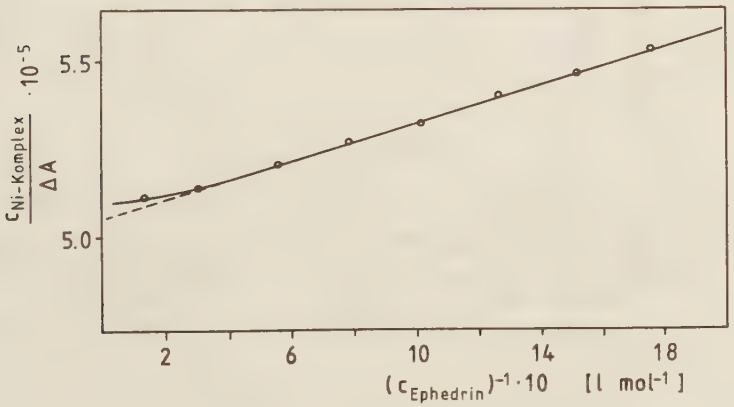
$$\frac{c_{Ni\text{-}Komplex} \cdot d}{\Delta A} = \frac{1}{\Delta\varepsilon \cdot \beta_1} \cdot \frac{1}{c_{Base}} + \frac{1}{\Delta\varepsilon} \qquad (29)$$

[a] eine geringe Überlagerung ist nach Lit. 85 erlaubt

d	≡ Schichtdicke in cm (im weiteren d = 1 cm)
ΔA	≡ Differenz der Extinktionen von Lösungen des reinen Nickelkomplexes 5d und von 5d plus Ephedrin bei $\tilde{\nu}$ = 30560 cm^{-1}
$\Delta\varepsilon$	≡ Differenz der molaren Extinktionskoeffizienten des Nickelkomplexes und der Addukte bei $\tilde{\nu}$ = 30560 cm^{-1}
$c_{Ni\text{-}Komplex}$	≡ Ausgangskonzentration des Nickelkomplexes in $mol \cdot l^{-1}$
c_{Base}	≡ Ausgangskonzentration der Base in $mol \cdot l^{-1}$

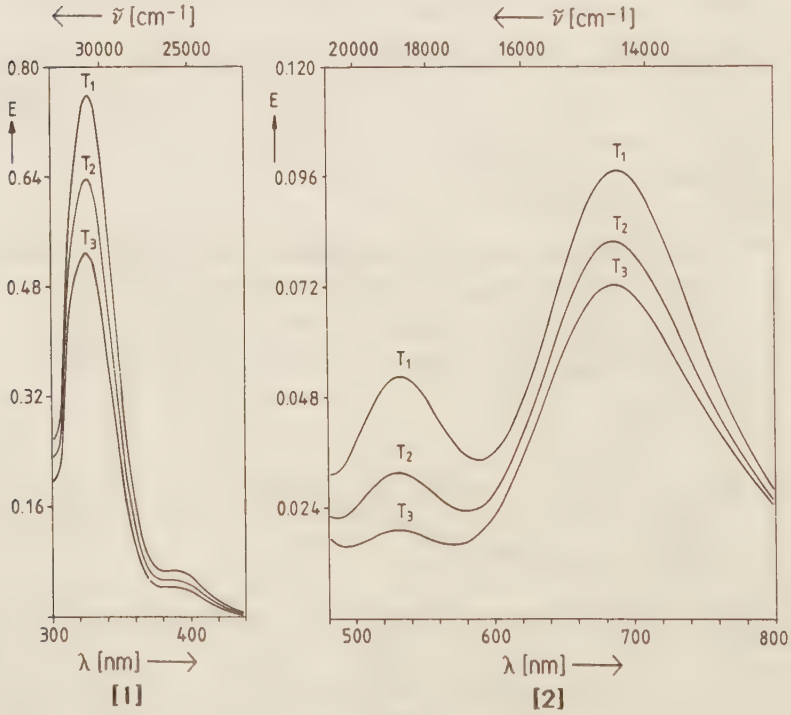
Gleichung 29 entspricht einer Geradengleichung der allgemeinen Form y = mx + b. Trägt man also den Ausdruck $(c_{Ni\text{-}Komplex}/\Delta A)$ gegen $(c_{Base})^{-1}$ auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung $(\Delta\varepsilon \cdot \beta_1)^{-1}$. Diese Abhängigkeit ist für die Bestimmung der Stabilitätskonstanten β_1 der Reaktion des Dithionickel(II)komplexes 5d mit (+)15 in Abbildung 6 graphisch dargestellt. Die Linearität der Meßwerte gilt nicht mehr für sehr große Basenkonzentrationen, da in diesem Bereich die Diadduktbildung gegenüber der Monoadduktbildung überwiegt [48].

Abb. 6 : Bestimmung der Stabilitätskonstanten β_1 der Reaktion von 5d mit (+)15 in Toluol bei T= 298 K ; $\tilde{\nu}$ = 30560 cm^{-1}
($c_{Ni\text{-}Komplex} = 5 \cdot 10^{-5}$ $mol \cdot l^{-1}$)



Da die Lage des Adduktbildungsgleichgewichts auch in hohem Maße von der Temperatur abhängt (siehe Abb.7), ist es möglich, aus dem Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstanten gemäß Gleichung 30 und 31 die Reaktionsenthalpie (ΔH) der Monoadduktbildung zu bestimmen, wenn mam ΔH in erster Näherung als temperaturunabhängig ansieht [57,85,86].

Abb. 7: UV-VIS-Spektren einer Lösung des Dithionickel(II)komplexes 5d in Gegenwart von Ephedrin (+)15 in Toluol bei unterschiedlichen Temperaturen: T_1 = 307.4 K, T_2 = 302.7 K, T_3 = 298.0 K
[1] $c_{Ni\text{-}Komplex} = 8 \cdot 10^{-5}$ mol·l^{-1}, $c_{Ephedrin} = 4 \cdot 10^{-4}$ mol·l^{-1};
[2] $c_{Ni\text{-}Komplex} = 8 \cdot 10^{-4}$ mol·l^{-1}, $c_{Ephedrin} = 4 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1};



$$\left(\frac{\delta \ln \beta}{\delta T}\right)_p = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \qquad (30)$$

$$\ln \beta = -\frac{\Delta H}{R \cdot T} + C \qquad (31)$$

Bestimmt man also die Gleichgewichtskonstante β_1 der Monoadduktbildung bei verschiedenen Temperaturen, so folgt aus der Auftragung von $\ln\beta_1$ gegen $(T)^{-1}$ eine Gerade, aus deren Steigung die Reaktionsenthalpie ermittelt werden kann.

Gemäß den Gleichungen 12 und 13 (vgl. S.24) kann aber auch der $\Delta(\Delta H)$-Wert der Monoadduktbildung, das Maß für die Enantiospezifität, nach Gleichung 32 direkt bestimmt werden [55].

$$\ln \frac{\beta_1(+)}{\beta_1(-)} = -\frac{\Delta H(+) - \Delta H(-)}{R \cdot T} + \frac{\Delta S(+) - \Delta S(-)}{R} = -\frac{\Delta(\Delta H)}{R \cdot T} + \frac{\Delta(\Delta S)}{R} \qquad (32)$$

Die Abbildungen 8 und 9 zeigen für die hier untersuchten Adduktbildungssysteme die gemäß Gleichung 29 aus den Extinktionsmessungen resultierenden Auftragungen von $(c_{Ni\text{-}Komplex}/\Delta A)$ gegen $(c_{(+)Ephedrin})^{-1}$ bzw. $(c_{(-)Ephedrin})^{-1}$ bei verschiedenen Temperaturen.

Abb. 8 : Bestimmung der Stabilitätskonstanten $\beta_1^{(+)}$ für die Monoadduktbildung des Dithionickel(II)komplexes 5d mit (+)Ephedrin ((+)15) in Toluol; $c_{Ni\text{-}Komplex} = 5 \cdot 10^{-5}$ mol·l^{-1}; $\tilde{\nu} = 30560$ cm^{-1}

T = 293.2 K (·····), 298.0 K (– – – –),
302.5 K (------), 307.2 K (———)

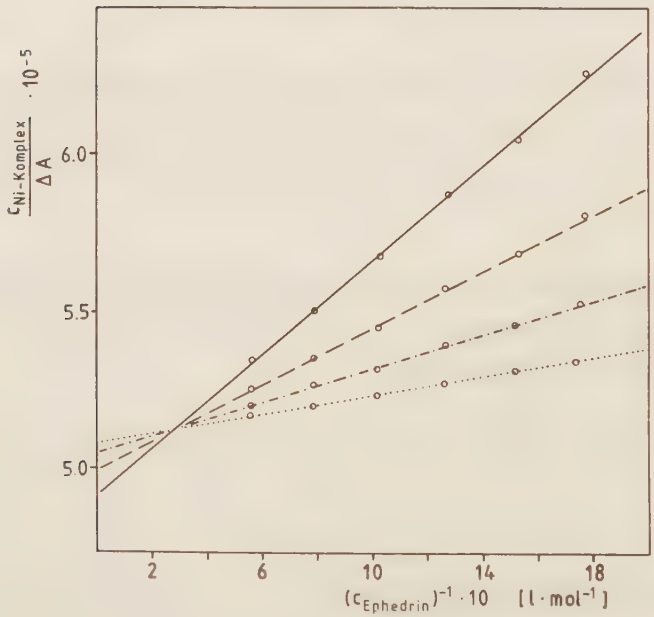
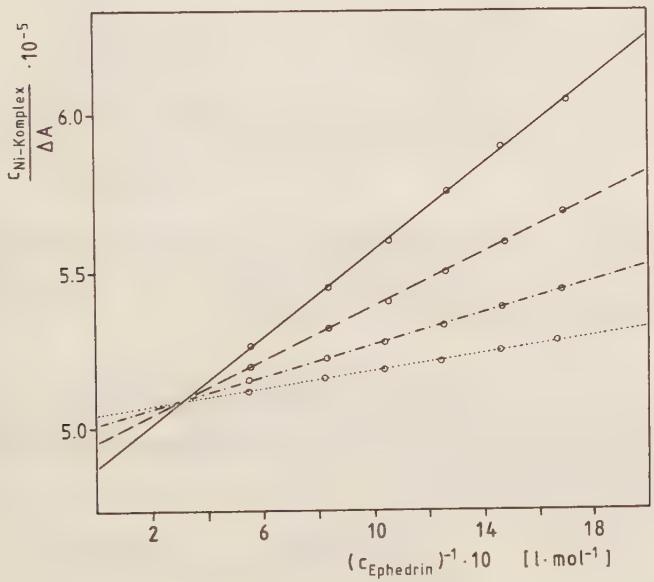


Abb. 9 : Bestimmung der Stabilitätskonstanten $\beta_1^{(-)}$ für die Monoadduktbildung des Dithionickel(II)komplexes 5d mit (-)Ephedrin ((-)15) in Toluol; $c_{Ni\text{-}Komplex} = 5 \cdot 10^{-5}$ mol·l^{-1}; $\tilde{\nu} = 30560$ cm^{-1}

T = 293.2 K (·····), 298.0 K (— — —),
302.5 K (------), 307.2 K (———)



Die aus diesen Messungen nach Gleichung 29 rechnerisch erhaltenen Werte für die Stabilitätskonstanten der Monoadduktbildung können Tabelle 15 entnommen werden.

Tab. 15 : Stabilitätskonstanten β_1 der Monoadduktbildung des Dithionickel(II)komplexes 5d mit (+)15 bzw. (-)15 in Toluol bei verschiedenen Temperaturen; (Standardabweichungen in Klammern)

T [K]	$\beta_1^{(+)}$ [l·mol^{-1}]	$\beta_1^{(-)}$ [l·mol^{-1}]
293.2	3.22 (0.012) · 10^3	3.64 (0.014) · 10^3
298.0	1.82 (0.018) · 10^3	2.00 (0.016) · 10^3
302.5	1.06 (0.030) · 10^3	1.16 (0.021) · 10^3
307.2	6.43 (0.025) · 10^2	6.99 (0.023) · 10^2

Die ermittelten Stabilitätskonstanten sind in der Größenordnung mit dem Literaturwert für die Monoadduktbildung von Bis-(diethyldithiophosphato)nickel(II) mit n-Butylamin vergleichbar [87].

Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten β_1 erhält man gemäß Gleichung 31 die Werte der Reaktionsenthalpie ΔH_1 der Monoadduktbildung (Standardabweichung in Klammern):

$\Delta H_1^{(+)} = -86.6\ (0.3)$ kJ·mol^{-1} (für Gl.27a)
$\Delta H_1^{(-)} = -88.0\ (0.3)$ kJ·mol^{-1} (für Gl.27b)

Die direkte Bestimmung des $\Delta(\Delta H)$-Wertes nach Gleichung 32 ergibt.

$$\Delta(\Delta H) = 1.4\ (0.4)\ \text{kJ·mol}^{-1}$$

Vergleicht man diese Werte, die für die Monoadduktbildung gelten, mit den Ergebnissen der kalorimetrischen und UV-VIS-spektroskopischen Untersuchungen der Diadduktbildung (vgl. Kap.3.3.), so kann man folgendes feststellen:

- Sowohl bei der Mono- als auch bei der Diadduktbildung des Komplexes 5d mit (+)- bzw. (-)Ephedrin führt die Umsetzung mit dem (-)Enantiomeren zu einem negativeren Wert der Reaktionsenthalpie und zu stabileren Addukten.

- Die für die Mono- und Diadduktbildung ermittelten Differenzen der Reaktionsenthalpie ($\Delta(\Delta H) = |\Delta H^{(+)} - \Delta H^{(-)}|$) als Maß für die Enantioselektivität der Adduktbildungsreaktionen sinkt beim Übergang von der Diaddukt- zur Monoadduktbildung auf ca. 30 % des Wertes der Diadduktbildung.

$|\Delta(\Delta H)|_2 = 4.8$ kJ·mol^{-1} (Diadduktbildung)
$|\Delta(\Delta H)|_1 = 1.4$ kJ·mol^{-1} (Monoadduktbildung)

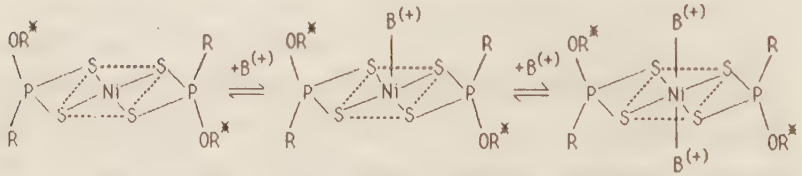
Für die Anwendung des trägerfixierten, optisch reinen Dithiophosphonatonickel(II)komplexes 28 zur chromatographischenTrennung racemischer Basen kann aus diesen Ergebnissen geschlossen werden, daß die Selektivität des chiralen Adsorbens in dem Maße geringer wird, in dem die Diadduktbildung aufgrund abnehmender Konzentrationsverhältnisse von Komplex zu Base zugunsten der Monoadduktbildung abnimmt. Da die örtliche Basenkonzentration als Folge der kontinuierlichen Verbreiterung der Probenzone im Verlauf des Durchgangs durch die chromatographische Säule geringer wird, sinkt damit in gleichem Maße die Selektivität auf den entsprechenden Wert der Monoadduktbildung.

Für einen Vergleich der Enantioselektivitäten der Mono- und Diadduktbildung auf der Grundlage der ermittelten $\Delta(\Delta H)$-Werte ergeben sich folgende Überlegungen:

Werden gleiche sterische Verhältnisse bei der Mono- und Diadduktbildung bezüglich der Konfiguration und Konformation der Dithiophosphonato-Liganden um das Zentralatom gemäß Abbildung 10 vorausgesetzt, so ist zu erwarten, daß jedes Basenmolekül sowohl bei der Monoadduktbildung als auch bei der Diadduktbildung die gleiche enantiospezifische Wechselwirkung mit den optisch aktiven Substituenten R* der Dithiophosphonatoliganden erfährt. Ist dies der Fall, so sollte sich beim Übergang von der Mono- zur Diadduktbildung die Differenz der Reaktionsenthalpien $|\Delta(\Delta H)|$ verdoppeln:

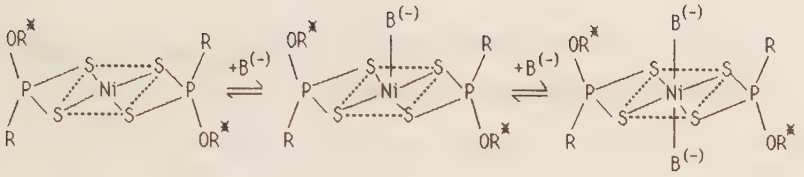
$$\Delta(\Delta H)_2 = 2 \cdot \Delta(\Delta H)_1$$

Abb. 10: Schematische Darstellung der Mono- und Diadduktbildung an Bis-(dithiophosphonato)nickel(II)komplexen unter Erhalt der planar-quadratischen NiS_4-Geometrie



$$NiL^*_2 + B^{(+)} \rightleftharpoons NiL^*_2B^{(+)} \equiv \Delta H_1(+)$$

$$NiL^*_2 + 2\,B^{(+)} \rightleftharpoons NiL^*_2B^{(+)}_2 \equiv \Delta H_2(+)$$



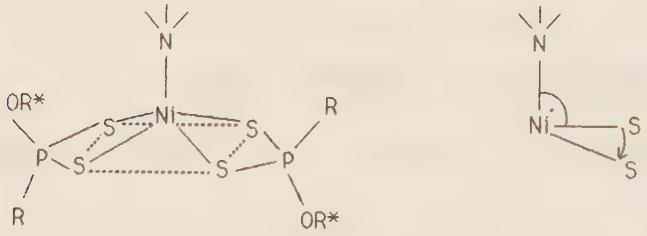
$$NiL^*_2 + B^{(-)} \rightleftharpoons NiL^*_2B^{(-)} \quad \equiv \Delta H_1^{(-)}$$

$$NiL^*_2 + 2\,B^{(-)} \rightleftharpoons NiL^*_2B^{(-)}_2 \quad \equiv \Delta H_2^{(-)}$$

Dazu muß als erstes gewährleistet sein, daß der NiS_4-Chromophor des Bis-(dithiophosphonato)nickel(II)komplexes seine planare Koordinationsgeometrie auch bei der Monoadduktbildung beibehält.

Aus elektronenanregungsspektroskopischen Untersuchungen an Monoaddukten von Bis-(O,O'-dialkyldithiophosphato)- und Bis-(dialkyldithiophosphinato)nickel(II)komplexen [47,87-89] folgt jedoch, daß mit sterisch anspruchsvollen Alkylsubstituenten und beim Übergang von Dithiophosphato-(über -phosphonato-) zu -phosphinato-Komplexen die Tendenz zur Verzerrung der NiS_4-Ebene der quadratisch-pyramidalen Monoaddukte zunimmt. Die Verzerrung erfolgt dabei durch die Aufweitung des N-Ni-S-Winkels von 90 ° auf bis zu 100 ° (siehe Abbildung 11). Diese Winkelaufweitung konnte im Falle des Monoadduktes von Chinolin mit Bis-(diethyldithiophosphinato)-nickel(II) auch röntgenographisch nachgewiesen werden [90].

Abb. 11 : Schematische Darstellung der Verzerrung der NiS_4-Ebene durch Aufweitung des N-Ni-S-Winkels



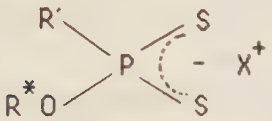
Die Winkeländerung gemäß Abbildung 11 hat zur Folge, daß der räumliche Abstand zwischen der addierten Base und den Substituenten R* zunimmt, wodurch die Möglichkeit einer enantiospezifischen Wechselwirkung geringer wird.

Ist also die mögliche Wechselwirkung der Basenenantiomeren mit dem optisch aktiven Dithiophosphonatoliganden im Monoaddukt geringer als im Diaddukt, so ist zu erwarten, daß der $\Delta(\Delta H)_1$-Wert der Monoadduktbildung weniger als die Hälfte des $\Delta(\Delta H)_2$-Wertes der Diadduktbildung beträgt.

$$\Delta(\Delta H)_1 < 0.5\ \Delta(\Delta H)_2$$

5. Reaktionen der Ammonium-dithiophosphonate unter Bildung neuer Chiralitätszentren

Die optische Aktivität der bisher in dieser Arbeit behandelten Dithiophosphonato-Verbindungen beruht lediglich auf der Chiralität der Substituenten R*, da die Schwefelatome infolge Mesomerie äquivalent sind.



$X \equiv H, NR_4, Ni_{/2}$

Hebt man jedoch diese Äquivalenz auf, so entsteht ein neues chirales Zentrum am Phosphor. Beispiele derartiger Verbindungen sind die S-Methylester 36 und die Disulfane 37.

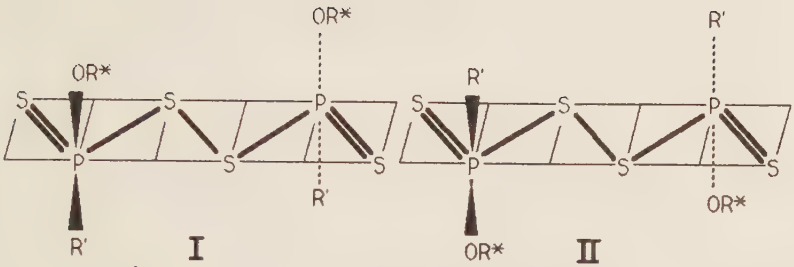
36

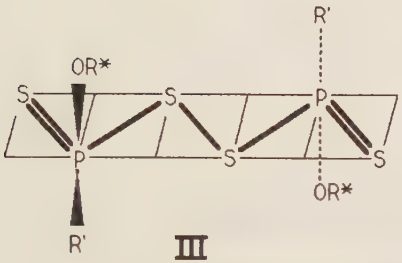
I R'≡ 4-Methoxyphenyl **II**

36	R*	absolute Konfiguration R*≡(*)	I	II
a	(-) Menthyl	RRS	(*)S	(*)R
b	α(+) Fenchyl	RRS	(*)S	(*)R
c	(-) Bornyl	RSS	(*)S	(*)R
d	(S)-Methoxycarbonyl-phenyl-methyl	S	(*)S	(*)R

Da die absolute Konfiguration der chiralen Substituenten R* in I und II jeweils gleich ist, stellen diese beiden Formen Epimere dar. Zudem wird das neue Asymmetriezentrum am Phosphor in Nachbarschaft zu bereits bestehenden chiralen Zentren (R*) gebildet , so daß die Möglichkeit einer "asymmetrischen Induktion" [61] besteht, d.h die beiden diastereomeren Formen I und II können bei der Synthese in einem unterschiedlichen Mengenverhältnis entstehen.

Im Falle der Disulfane 37 werden zwei chirale Phosphoratome gebildet, woraus sich drei mögliche diastereomere Formen ergeben.



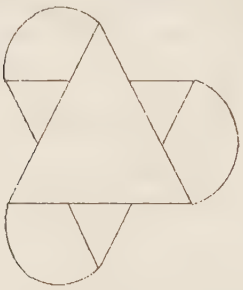


37

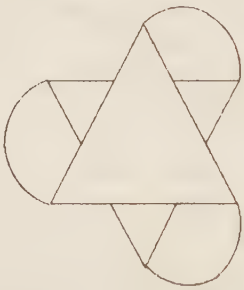
R' ≡ 4-Methoxyphenyl

37	R*	absolute Konfiguration R* ≡(*)	I	II	III
a	(-) Menthyl	RRS	(*)SS(*)	(*)RR(*)	(*)SR(*)
b	α(+) Fenchyl	RRS	(*)SS(*)	(*)RR(*)	(*)SR(*)
c	(-) Bornyl	RSS	(*)SS(*)	(*)RR(*)	(*)SR(*)
d	(S)-Methoxycarbonyl-phenyl-methyl	S	(*)SS(*)	(*)RR(*)	(*)SR(*)

Eine weitere Möglichkeit, ein neues chirales Zentrum zu bilden, besteht in der Synthese oktaedrischer Tris-chelatkomplexe. Man unterscheidet dabei die absoluten Konfigurationen Λ und Δ mit dem Zentralatom als Chiralitätszentrum [91].

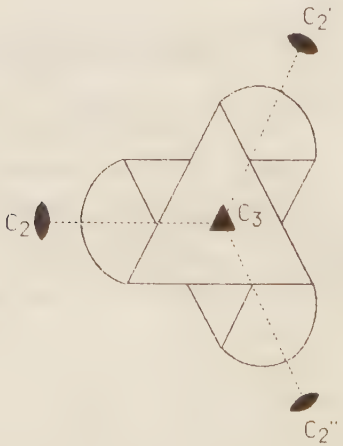


Λ

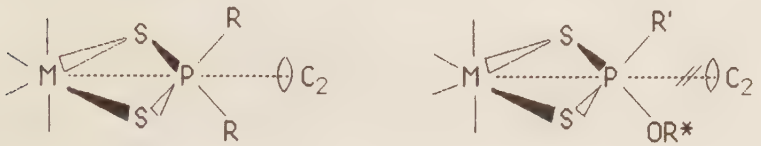


Δ

Λ und Δ stellen die einzig möglichen Stereoisomeren dar, falls durch Zentralatom und Zentrum des Chelatrings eine zweizählige Drehachse verläuft [92,93].

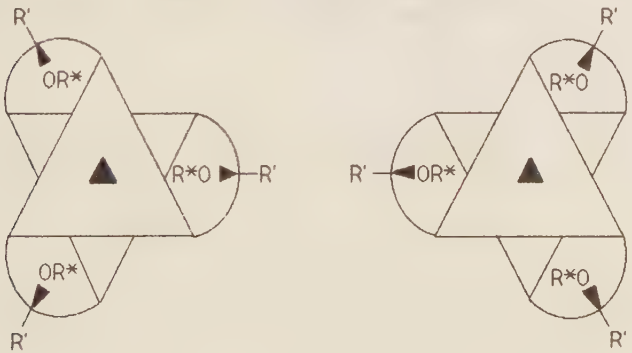


Bei den vorliegenden Dithiophosphonatoliganden entfallen die C_2-Achsen jedoch infolge der unterschiedlichen Substituenten am Phosphor.



Dies führt zu insgesamt vier isomeren Tris-chelatkomplexen [92], die aufgrund ihrer chiralen Substituenten R* alle zueinander diastereomer sind (siehe Abb.12) und ebenfalls in unterschiedlichen molaren Verhältnissen gebildet werden können.

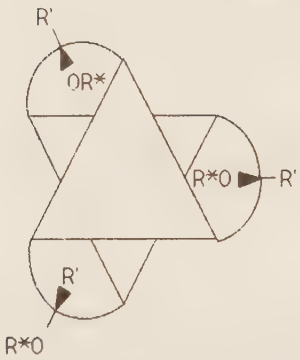
Abb. 12: Isomeriemöglichkeiten der Tris-(dithiophosphonato)komplexe [a]
[Symmetrien in eckigen Klammern]



I [C_3]
(*)Λ-cis
≡ (*)Λ-fac

II [C_3]
(*)Δ-cis
≡ (*)Δ-fac

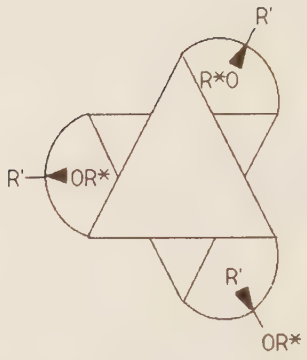
[a] Alternative Bezeichnungen [92]: facial ≡ cis, meridional ≡ trans



III $[C_1]$

(*)Λ-trans

≡ (*)Λ-mer



IV $[C_1]$

(*)Δ-trans

≡ (*)Δ-mer

Dies soll am Beispiel entsprechender Kobalt(III)- und Chrom(III)-tris-chelatkomplexe untersucht werden.

5.1. S - Methyldithiophosphonate

Die Darstellung der S-Methylester 36 erfolgt durch Reaktion der Triethylammoniumdithiophosphonate 13a-c bzw. 22a mit Methyliodid gemäß Gleichung 33 [16,94]. Nach Umfällen aus Methanol/Wasser erhält man in allen Fällen klare, farblose Öle.

$$R^*O(R')P(S)SNH(C_2H_5)_3 + CH_3I \longrightarrow \underset{\underline{36}}{R^*O(R')P(S)SCH_3} + NH(C_2H_5)_3I \qquad \textbf{(33)}$$

Die $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren von 36 weisen jeweils zwei Resonanzen auf, die den beiden erwarteten Diastereomeren I und II (vgl. S.90) zuzuordnen sind. Aus den praktisch gleichen Intensitäten dieser Signale kann geschlossen werden, daß die Esterbildung nicht diastereoselektiv erfolgt (siehe Tabelle 16).

Tab. 16 : δ_P - Werte und Intensitätsverhältnisse I der $^{31}P\{^1H\}$-Resonanzen der S-Methylester 36a-d in n-Pentan

	δ_P [ppm]	I
36a	95.4 , 94.0	1 : 1
36b	99.4 , 97.9	1 : 1
36c	96.5 , 96.3	1 : 1
36d	99.3 , 98.9	1 : 1

Diese aus den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren abgeleiteten Aussagen konnten im Falle der Verbindungen 36a, b und d ^1H-NMR-spektroskopisch bestätigt werden. Für die Thiomethylesterprotonen, die sich für einen Intensitätsvergleich aufgrund ihrer isolierten Lage im Spektrum anbieten, beobachtet man nämlich in diesen Fällen zwei dublettierte Signale vergleichbarer Intensität entsprechend den Epimeren I und II. Im ^1H-Spektrum von 36c jedoch fallen die Signale der nichtäquivalenten S-Methylesterprotonen zusammen (siehe Tab.17). Eine mögliche Diastereoselektivität der Bildungsreaktion ist hierbei aufgrund der Ergebnisse der $^{31}P\{^1H\}$-NMR-spektroskopischen Untersuchungen auszuschließen (vgl. Tab.16).

Tab. 17: δ_H - Werte und Intensitätsverhältnisse I der ^1H-Resonanzen der S-CH_3-Protonen der S-Methylester 36a-d in $CDCl_3$

	δ_H [ppm]	I
36a	2.11 , 2.18	1 : 1
36b	2.11 , 2.17	1 : 1
36c	2.11	-
36d	1.76 , 2.17	1 : 1

Eine Korrelation zwischen den ^{31}P- und ^1H-NMR-Signalen wurde nicht vorgenommen.

5.2. Disulfane

Üblicherweise werden Disulfane durch Oxidation von Salzen der Dithiophosphinate, Dithiophosphonate bzw. Dithiophosphate mit Iod gemäß Gleichung 34 dargestellt [13,16,95,96].

$$2\,R_2P(S)S^- + I_2 \longrightarrow (R_2P(S)S)_2 + 2\,I^- \qquad \textbf{(34)}$$

R = Alkyl, Aryl, OAlkyl, OAryl

Außerdem ist bei Dithiophosphinaten [97,98] und Dithiophosphaten [12,13] auch die Oxidation mit salpetriger Säure gemäß Gleichung 35 möglich.

$$2\,R_2P(S)S^- + 2\,HNO_2 + 2\,H^+ \longrightarrow (R_2P(S)S)_2 + 2\,NO + 2\,H_2O \qquad \textbf{(35)}$$

R = Alkyl, Aryl, OAlkyl, OAryl

Die Disulfane 37a-c konnten auf beiden Wegen hergestellt werden, 37d jedoch nur nach Gleichung 35. Die Verbindungen 37a-d bilden nach der Rekristallisation aus Methanol farblose Kristalle.

Die möglichen diastereomeren Formen I, II und III der Verbindungen 37 (vgl. S.91) sollten rein statistisch im Verhältnis I : II : III = 1 : 1 : 2 gebildet werden. Ein Gemisch dieser drei Diastereomeren sollte theoretisch im $^{31}P\{^1H\}$NMR-Spektrum zu vier Resonanzen Anlaß geben. Für die Isomere I und II ist jeweils ein Singulett, für das Isomere III ist aufgrund seiner beiden nichtäquivalenten Phosphorkerne ein AX-System und somit zwei dublettierte Signale vergleichbarer Intensität zu erwarten. In der Praxis konnte allerdings keine $^3J_{PP}$-Kopplung beobachtet werden.

In den Spektren der Verbindungen 37 treten diese vier Resonanzsignale wie erwartet auf. Neben einem sehr intensitätsstarken Singulett, das einem der Isomeren I oder II zuzuordnen ist, besitzen die übrigen drei Signal wesentlich geringere Intensitäten. Zwei dieser drei verbleibenden Resonanzsignale zeigen jedoch nahezu gleiche Intensitäten und im Vergleich zu den übrigen Signalen deutlich größere Halbwertsbreiten, die vermutlich auf die nicht aufgelöste Kopplung des AX-Systems zurückzuführen sind. Dies spricht dafür, diese beiden Signale dem Isomeren III zuzuordnen. Das verbleibende Signal muß demnach der Resonanz des zweiten der beiden Isomeren II oder I entsprechen. Diese Zuordnung wird dadurch gestützt, daß im Falle des Disulfans 37a durch mehrfaches Umkristallisieren aus Methanol eine Trennung der Diastereomeren gelang. Hierbei erhält man dem $^{31}P\{^{1}H\}$NMR-Spektrum zufolge das Isomere mit der chemischen Verschiebung von δ_P = 85.1 ppm nahezu isomerenrein. Mit einem Anteil von weniger als 1% verbleiben zwei intensitätsgleiche Signale bei δ_P = 88.8 und 91.5 ppm, die dem Isomeren III zugeordnet wurden. Die im Ausgangsprodukt bei δ_P = 87.0 ppm auftretende Resonanz ist hier nicht mehr vorhanden (siehe Tab. 18).

In Tabelle 18 wurde die Intensität des dominierenden Singuletts der Summe der Intensitäten der übrigen drei Signale gegenübergestellt, die bei einer statistischen Bildung 1 : 3 betragen sollte. Die deutliche Abweichung von diesem Verhältnis läßt auf die Diastereoselektivität der Bildungsreaktion schließen.

Tab. 18 : δ_P-Werte und Intensitätsverhältnisse I der $^{31}P\{^1H\}$NMR-Resonanzen der Disulfane 37a-d in $CHCl_3$

	A Isomer I (oder II) δ_P [ppm]	B Isomer II (oder I) δ_P [ppm]	C Isomer III δ_P [ppm]	I A : (B+C)
37a	85.1	87.0	88.8, 91.5	1 : 1
37b	89.1	89.4	92.8, 93.3	5 : 2
37c	86.5	86.9	90.9, 91.4	5 : 4
37d	90.5	91.3	95.4, 95.8	2 : 1

Wie aus Tabelle 18 hervorgeht, wird in allen Fällen eines der beiden Isomere I bzw. II bevorzugt gebildet. Um welches der beiden Isomere es sich dabei handelt, kann allerdings anhand der vorliegenden Daten nicht geklärt werden.

Im $^{31}P\{^1H\}$NMR-Spektrum des Disulfans 37b treten neben den in Tabelle 18 genannten Signalen noch vier weitere Resonanzen bei δ_P = 90.4, 90.9, 94.6 und 94.9 ppm auf, deren relative Intensität insgesamt 18 % beträgt. Der Anteil dieser Spezies ist bei beiden Darstellungsmethoden gleich und kann auch durch Umkristallisieren nicht vermindert werden. Da die Substanz laut Elementaranalysen und osmometrischer Molmassenbestimmung der postulierten Zusammensetzung entspricht, kann man nur vermuten, daß sie einen geringen Anteil an Mono- und Trisulfan, entstanden durch Disproportionierung von Disulfan [98], enthält.

Die Redoxpotentiale des Systems :

$$2\,RR'P(S)S^- \longrightarrow (RR'P(S)S)_2 + 2e^- \qquad (36)$$

sind für Dithiophosphate (R = R' = OAlkyl, OAryl) und Dithiophosphinate (R = R' = Alkyl, Aryl) in der Literatur für unterschiedliche Substituenten tabelliert [13,98,99]. Im Falle der Dithiophosphonate ist nur der Wert des Ethyl-O-isopropyl-dithiophosphonats bekannt [99]. Um diese Lücke zu schließen, wurden die Redoxpotentiale der in dieser Arbeit erstmals dargestellten Dithiophosphonate nach der gleichen Methode ermittelt, nach der auch die Literaturwerte bestimmt wurden.

Da die Aktivitätskoeffizienten der Dithiophosphonate nicht bekannt sind, wurde gemäß einer vereinfachten Nernst'schen Gleichung (Gl.37) :

$$E' = E'_0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{c_{Disulfan}}{c^2_{RR'P(S)S^-}} \; [V] \qquad (37)$$

das Potential E'_0 ermittelt.

Diese Potentialwerte sind in Tabelle 19 aufgeführt. Zusätzlich sind die Redoxpotentiale der entsprechenden O,O'-Diterpenyldithiophosphate, die nach der gleichen Methode bestimmt wurden, sowie einige Literaturwerte angegeben.

Der Vergleich der Redoxpotentiale zeigt, daß die Oxidierbarkeit von den Dithiophosphinaten über die Dithiophosphonate zu den Dithiophosphaten abnimmt.

Tab. 19 : Redoxpotentiale E'_0 der Halbelemente $2\ RR'P(S)S^-/(RR'P(S)S)_2$ in Wasser/Isopropanol (1 : 9 v/v) bei T = 298 K bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode.
* = Literaturwerte [98], # = Literaturwerte [99]

Dithiophosphinate			Dithiophosphonate			Dithiophosphate	
R	R'	E'_0 [V]	R	OR'	E'_0 [V]	OR = OR'	E'_0 [V]
Ethyl	Ethyl	0.137*				OEthyl	0.241#
			Ethyl	O-i-Propyl	0.167#		
Propyl	Propyl	0.151*				O-i-Propyl	0.209#
Butyl	Butyl	0.158*				O-Butyl	0.231#
Anisyl	Methyl	0.149*					
			Anisyl	O-(-)Menthyl	0.175	O-(-)Menthyl	0.227
			Anisyl	O-α(+)Fenchyl	0.184	O-α(+)Fenchyl	0.214
			Anisyl	O-(-)Bornyl	0.183	O-(-)Bornyl	0.231
			Anisyl	O-(S)Methoxy-carbonyl-phenyl-methyl	0.211		

5.3. Tris - Chelatkomplexe

Da alle isomeren Formen der oktaedrischen Tris-(dithiophosphonato)komplexe (vgl. Abb.12, S.93/94) zueinander diastereomer sind, sollte man im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum diamagnetischer Tris-(dithiophosphonato)komplexe fur die vier Isomere unterschiedliche Resonanzen beobachten [100]

Die beiden facialen Formen I und II besitzen C_3-Symmetrie, wodurch ihre drei Phosphoratome äquivalent sind. Daraus resultiert theoretisch je ein Resonanzsignal für (*)Λ-fac (I) und (*)Δ-fac (II). Die beiden meridionalen Formen III und IV weisen hingegen lediglich C_1-Symmetrie auf, so daß hier drei nichtäquivalente Phosphoratome vorliegen, die zu je drei Resonanzen gleicher Intensität für (*)Λ-mer (III) und (*)Δ-mer (IV) Anlaß geben sollten.

Rein statistisch sollten die Diastereomeren im molaren Verhältnis I : II : III : IV = 1 : 1 : 3 : 3 gebildet werden, woraus für die Signalintensitäten I im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum ein Verhältnis von 1 : 1 : (1:1:1) : (1:1:1) folgt . Eine Abweichung der Signalintensitäten von diesem Verhältnis ließe auch hier auf die Diastereoselektivität der Komplexbildungsreaktion schließen.

Eine Bevorzugung von trans- oder cis-Konfiguration ist von der Chiralität des Substituenten R* unabhängig. Einen entscheidenden diastereoselektiven Einfluß kann der chirale Substituent R* jedoch auf die Bildung von Λ- bzw. Δ-Form nehmen. Der Nachweis der bevorzugten absoluten Konfiguration (Λ bzw. Δ) ist anhand von CD-("Circular Dichroismus"[41]) bzw. ersatzweise von ORD-("Optische Rotations Dispersion"[41])-Untersuchungen an Lösungen der jeweiligen Komplexe möglich. Die Zuordnung erfolgt bei Tris-

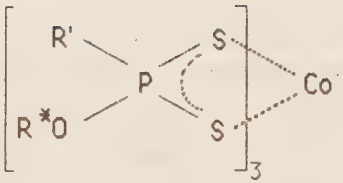
chelat-kobalt(III)- bzw. -chrom(III)-komplexen aus dem Vorzeichen des Cotton-Effektes beim Elektronenübergang $A \rightarrow E_a$ (Punktgruppe D_3) [92,101].

Aus dem Vergleich der CD-Spektren optisch aktiver Tris-chelatkomplexe mit angenäherter D_3-Symmetrie, deren Struktur röntgenographisch gesichert ist, folgt nämlich, daß unter bestimmten Voraussetzungen das Vorzeichen dieses Cottoneffektes mit der absoluten Konfiguration des Komplexes korreliert. Die Vergleichbarkeit ist dann gegeben, wenn der Komplex unbekannter absoluter Konfiguration und der Referenzkomplex eine Chelatringgröße ≤ 5 und in ihrer Donator-Acceptor-Fähigkeit vergleichbare Donatoratome besitzen [102].

Die Zuordnung der absoluten Konfiguration mit Hilfe geeigneter, strukturell gesicherter Referenzkomplexe ist in der Literatur sowohl für Kobalt(III)- als auch für Chrom(III)-tris-dithiochelatkomplexe beschrieben [93,101-103]. Die genaue Lage des für die Konfigurationsbestimmung entscheidenden Elektronenübergangs ($^1A_1 \rightarrow {}^1E_a$ für Kobalt(III)komplexe bzw. $^4A_2 \rightarrow {}^4E_a$ für Chrom(III)komplexe) wurde durch zwei voneinander unabhängige Untersuchungen an Tris-(O,O'-diethyldithiophosphato)kobalt(III) bzw. -chrom(III) bestimmt [104,105].

8.3.1. Tris - (dithiophosphonato) kobalt(III) komplexe

Die Kobalt(III)komplexe 38a-d erhalt man durch Umsetzung der Triethylammoniumsalze 13a-c und 22a mit Kobalt(II)acetat in Eisessig unter Luftzutritt und Lichtausschluß in Form brauner diamagnetischer Kristallpulver, die man zur Reinigung aus Essigsäure/Wasser umfällt.



38

R' ≡ 4-Methoxyphenyl

	R*
38a	(-) Menthyl
38b	α(+) Fenchyl
38c	(-) Bornyl
38d	(S)-Methoxycarbonyl-phenyl-methyl

Führt man die Reaktionen nicht unter strengem Lichtausschluß durch, so erhält man Produkte, die einen geringen Paramagnetismus zeigen. Dies äußert sich auch in den NMR-Spektren durch eine deutliche Zunahme der Linienbreiten. Dieses Verhalten, das bisher sowohl bei Tris-(dithiophosphato)- als auch bei Tris-(dithiophosphinato)-kobalt(III)komplexen beobachtet wurde, wird auf eine photochemisch induzierte Redoxreaktion unter Bildung von Kobalt(II)komplex und Disulfan bzw. Trisulfan zurückgeführt [5,13,106]

Die Kobaltkomplexe 38b-d sind gut löslich in Ethern, chlorierten bzw. aromatischen Kohlenwasserstoffen und Essigsäure, mäßig löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Aceton und höheren Alkoholen und schlecht löslich in Methanol. 38a ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Die $^{31}P\{^{1}H\}$NMR-Spektren der Komplexe 38b-d zeigen nur ein einziges Resonanzsignal. Lediglich der Komplex 38a weist im Spektrum zwei Signale etwa gleicher Intensität auf.

Tab. 20 : δ_P - Werte der $^{31}P\{^1H\}$NMR-Resonanzen der Tris-(dithiophosphonato)kobalt(III)komplexe 38a-d in $CHCl_3$

	38a	38b	38c	38d
δ_P [ppm] :	93.2, 94.0	96.0	96.8	96.6

Diese Ergebnisse scheinen darauf hinzudeuten, daß nur jeweils eines bzw. im Falle von 38a beide facialen (cis) Isomere ((*)Λ-fac bzw (*)Δ-fac) entstanden, zumal bei achiral substituierten Chelatliganden oftmals die Bildung der fac-Form bevorzugt ist [92]. Einschränkend muß jedoch gesagt werden, daß die Resonanzen der nichtäquivalenten Phosphorkerne so ähnlich sein können, daß die Signale unter den gegebenen Meßbedingungen im Spektrum nicht mehr aufgelöst werden.

Die Elektronenspektren der Kobalt(III)komplexe 38 sowie ihr Diamagnetismus stehen im Einklang mit der erwarteten oktaedrischen Koordinationsgeometrie des CoS_6-Chromophors. Die Lage und Intensität der UV-VIS-Absorptionsmaxima und die Lage der zugehörigen Cottoneffekte können Tabelle 21 entnommen werden.

Tab 21 : Lage und Intensität der UV-VIS-Absorptionsmaxima sowie Lage und Vorzeichen der zugehörigen Cottoneffekte der Tris-(dithiophosphonato)kobalt(III)komplexe 38a-d in Toluol ; (Schultern in Klammern)

		UV-VIS-Maxima		Cottoneffekte	
	$\tilde{\nu}_i$	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	ε [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Vorzeichen
38a	$\tilde{\nu}_1$	13290	410	13600	-
	$\tilde{\nu}_2$	18520	(680)	19000	-
	$\tilde{\nu}_3$	23520	(6320)	22800	+
	$\tilde{\nu}_4$	28800	14360	29000	+
38b	$\tilde{\nu}_1$	13280	360	13500	+
	$\tilde{\nu}_2$	18620	(670)	19000	+
	$\tilde{\nu}_3$	23600	(6280)	23000	-
	$\tilde{\nu}_4$	29000	15020	29000	-
38c	$\tilde{\nu}_1$	13210	420	13300	-
	$\tilde{\nu}_2$	18550	(690)	18900	-
	$\tilde{\nu}_3$	23630	(6530)	23000	+
	$\tilde{\nu}_4$	28840	16660	29000	+
38d	$\tilde{\nu}_1$	13300	400	13500	-
	$\tilde{\nu}_2$	18700	(660)	19100	-
	$\tilde{\nu}_3$	23600	(6480)	23000	+
	$\tilde{\nu}_4$	29500	15290	29200	+

Die Zuordnung der UV-VIS-Absorptionsmaxima entsprechend einer D_3-Symmetrie der Komplexe ergibt sich wie folgt [104,105] :

$\tilde{\nu}_1$ (d-d) : $^1A_1 \longrightarrow {}^1E_a$

$\tilde{\nu}_2$ (d-d) : $^1A_1 \longrightarrow {}^1E_b$

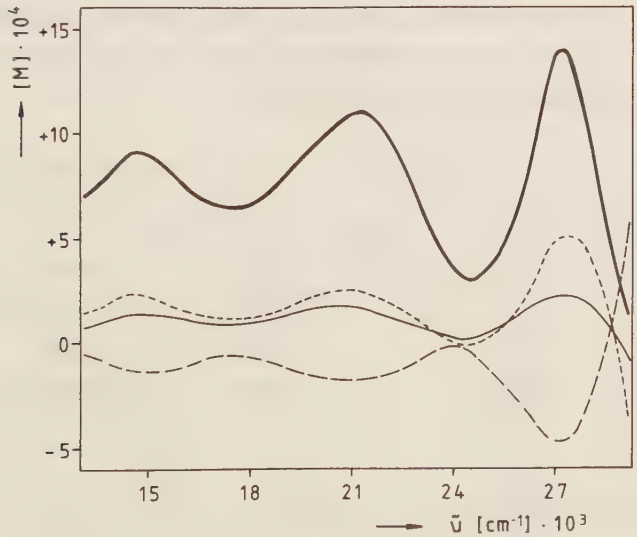
$\tilde{\nu}_3$ (CT) : $\pi_1 \longrightarrow e_g$

$\tilde{\nu}_4$ (CT) : $\pi_2 \longrightarrow e_g$

Während die ersten beiden Absorptionsbanden ($\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$) d-d Übergängen des Zentralatoms zuzuschreiben sind, handelt es sich bei den "Charge-Transfer"-Banden $\tilde{\nu}_3$ und $\tilde{\nu}_4$ um s.g. Metallreduktionsbanden [106].

Die Zuordnung der Absoluten Konfiguration erfolgt aus dem Vorzeichen der Cottoneffekte beim Elektronenübergang $^1A_1 \rightarrow {}^1E_a$ ($\tilde{\nu}_1$) [92,93,102].

Abb. 13 : ORD-Spektren der Tris-(dithiophosphonato)kobalt(III)-komplexe 38a-d in $CHCl_3$
38a (——), 38b (– – –), 38c (·····), 38d (——)

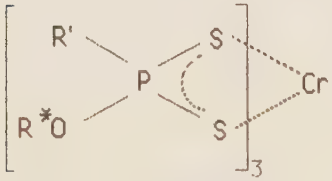


Der positive Cottoneffekt des Komplexes 38b entspräche demnach einem großeren Anteil der Λ-Konfiguration, wohingegen alle übrigen hier untersuchten Kobalt(III)komplexe (38a, c, d) bevorzugt in der Δ-Konfiguration gebildet werden. Diese Zuordnung kann ungeachtet des von den optisch aktiven Liganden selbst herrührenden Drehvermögens ("vicinal

effect") getroffen werden [93], da die molare Drehung der Dithiophosphonatoliganden in allen Fällen nur einen vergleichsweise geringen additiven Beitrag zur optischen Drehung und zum Circulardichroismus der Δ- bzw Λ-konfigurierten Komplexe liefert.

8.3.2. Tris - (dithiophosphonato) chrom(III) Komplexe

Die Chrom(III)komplexe 39a-d erhält man durch Umsetzung der entsprechenden Triethylammoniumsalze mit Chrom(III)chlorid in alkoholischer Lösung als blauviolette Kristalle.



39

R' ≡ 4-Methoxyphenyl

	R*
39a	(-) Menthyl
39b	α(+) Fenchyl
39c	(-) Bornyl
39d	(S)-Methoxycarbonyl-phenyl-methyl

Die Chrom(III)komplexe 39 sind in Methanol mäßig, in höheren Alkoholen gut und in allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich.

Die ermittelten magnetischen Momente (μ_{eff} = 3.86 - 3.92 B.M.) liegen im Bereich der für oktaedrische Chrom(III)komplexe experimentell bestimmten

Werte [107]. Die Elektronenspektren (siehe Tabelle 22 und 23) entsprechen der erwarteten oktaedrischen Koordinationsgeometrie des CrS_6-Chromophors. Die Zuordnung der Elektronenübergänge auf der Grundlage einer angenäherten D_3-Symmetrie der Chrom(III)komplexe kann folgendermaßen vorgenommen werden [101,104,105,108]:

$$\tilde{\nu}_1 : {}^4A_2 \longrightarrow {}^4A_1$$
$$\tilde{\nu}_2 : {}^4A_2 \longrightarrow {}^4E_a$$
$$\tilde{\nu}_3 \quad {}^4A_2 \longrightarrow {}^4E_b$$
$$\tilde{\nu}_3 : {}^4A_2 \longrightarrow {}^4A_2'$$

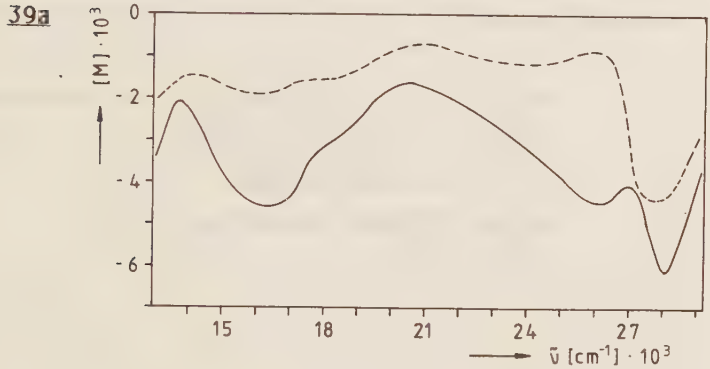
Tab. 22 : Lage und Intensität der UV-VIS-Absorptionsmaxima sowie Lage und Vorzeichen der zugehörigen Cottoneffekte der Tris-(dithiophosphonato)chrom(III)komplexe 39a, b und d; (Schultern in Klammern)

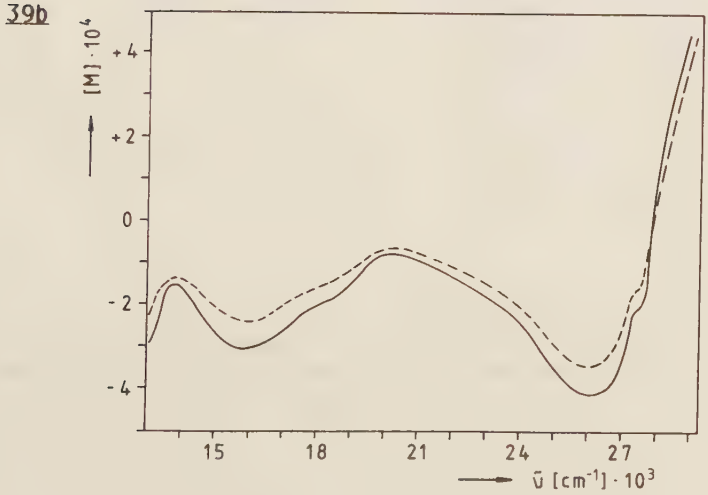
		UV-VIS-Maxima		Cottoneffekte	
	$\tilde{\nu}_i$	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	ε [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Vorzeichen
39a	$\tilde{\nu}_1$	13120	(260)	13300	-
	$\tilde{\nu}_2$	14160	350	14500	+
	$\tilde{\nu}_3$	18500	330	18500	-
	$\tilde{\nu}_4$	19100	(315)	19300	-
39b	$\tilde{\nu}_1$	13160	(245)	13200	-
	$\tilde{\nu}_2$	14160	330	14500	+
	$\tilde{\nu}_3$	18500	320	18300	-
	$\tilde{\nu}_4$	19050	(310)	19200	-
39d	$\tilde{\nu}_1$	13200	(220)	13200	+
	$\tilde{\nu}_2$	14180	310	14600	-
	$\tilde{\nu}_3$	18530	280	18300	+
	$\tilde{\nu}_4$	19080	(265)	19300	+

Die Bestimmung der Absoluten Konfiguration erfolgt bei Tris-chelatchrom(III)komplexen aufgrund des Vorzeichens des Cottoneffektes beim Elektronenübergang $^4A_2 \rightarrow {}^4E_a$ ($\tilde{\nu}_2$) [92,93,102]. Die betrachteten Komplexe zeigen jedoch "Mutarotation", d.h. der Drehwert frisch gelöster Proben ändert sich mit der Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung zwischen Δ- und Λ-Konfiguration. Dieses Phänomen tritt dann auf, wenn die Gleichgewichtslage der Diastereomere in Feststoff und Lösung unterschiedlich ist [109]. Da sich im Falle der vorliegenden Tris-(dithiophosphonato)chrom(III)komplexe 39 das Gleichgewicht in Lösung relativ langsam einstellt (1-21 Tage), konnte auch die wahrscheinlich bevorzugte Konfiguration im Feststoff anhand von ORD-Messungen frisch bereiteter Proben bestimmt werden.

Aus dem Vorzeichen des Cottoneffektes beim Übergang $\tilde{\nu}_2$ folgt für die Komplexe 39a und b die Λ-, für 39d die Δ-Konfiguration als bevorzugte Absolute Konfiguration. Bei allen drei Komplexen führt die "Mutarotation" zu einer Abschwächung der Cottoneffekte bei gleichzeitig abnehmenden Absolutbeträgen der molaren Drehung (siehe Abbildung 14, 15). Das Isomeren-Gleichgewicht wird also in Richtung auf die weniger bevorzugte Konfiguration verschoben, ohne jedoch die Verhältnisse grundsätzlich umzukehren.

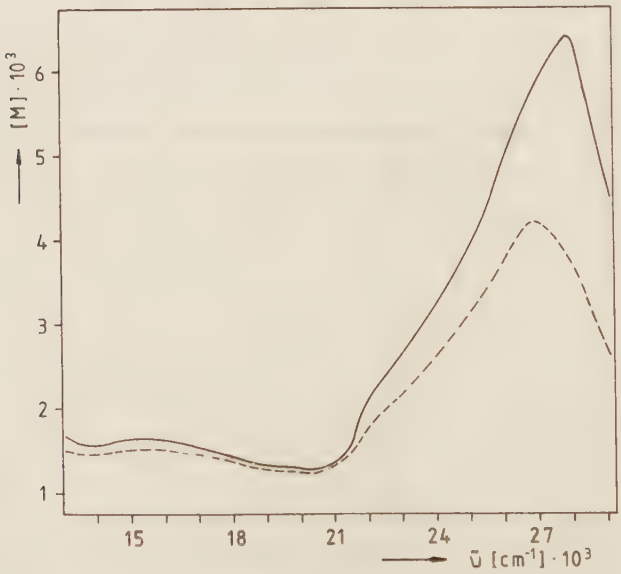
Abb. 14 : ORD-Spektren der Tris-(dithiophosphonato)-chrom(III)komplexe 39a , 39b in $CHCl_3$;
frisch hergestellte Lösungen ———
nach der Gleichgewichtseinstellung in Lösung :
39a nach 7 Tagen, 39b nach 2 Tagen -------





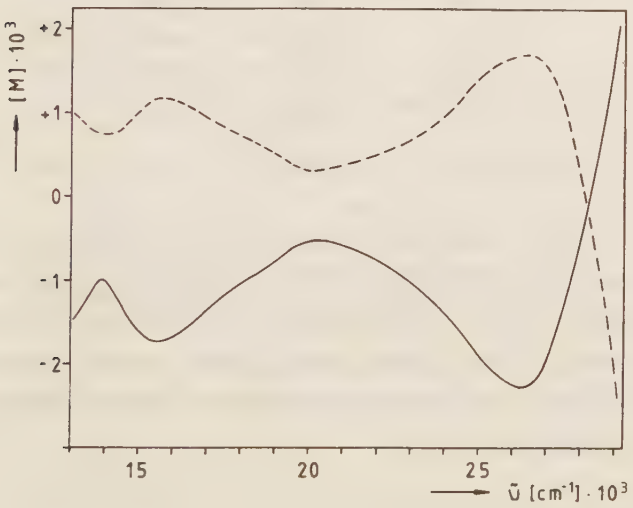
Die Zuordnung der Absoluten Konfiguration von 39d ist allerdings im Gegensatz zu der der übrigen Chrom(III)komplexe mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Der vicinale Effekt (vgl. S.106) der drei optisch aktiven Dithiophosphonatoliganden im Bereich der d-d-Übergänge erreicht nämlich bei ihm etwa die gleiche Größenordnung wie die molare Drehung des Komplexes 39d selbst.

Abb. 15 : ORD-Spektren des Tris-(dithiophosphonato)-chrom(III)komplexes 39d in $CHCl_3$;
frisch hergestellte Lösungen ———
nach der Gleichgewichtseinstellung in Lösung (1 Tag) - - - - - - -



Ein erstaunliches Verhalten zeigt der Komplex 39c. Die ORD-Spektren der frisch hergestellten bzw der nach 21 Tagen equilibrierten Lösung in Chloroform sind nahezu spiegelbildlich zueinander (siehe Abbildung 16).

Abb. 16 : ORD-Spektrum des Tris-(dithiophosphonato)chrom(III)-komplexes 39c in $CHCl_3$; frisch hergestellte Lösung ———— nach 21 Tagen ---------



Dabei kann dem Komplex 39c im Feststoff die Δ- und in Lösung die Bevorzugung der Λ-Konfiguration zugeordnet werden (siehe auch Tabelle 23).

Tab. 23 : Lage und Intensität der UV-VIS-Absorptionsmaxima sowie Lage und Vorzeichen der zugehörigen Cottoneffekte des Tris-(dithiophosphonato)chrom(III)komplexes 39c ; (Schultern in Klammern)
* = nach 21 Tagen

	UV-VIS-Maxima		Cottoneffekte		
$\tilde{\nu}_i$	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	ε [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$] ;	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Vorzeichen	Vorzeichen*
$\tilde{\nu}_1$	13180	(240)	13400	-	+
$\tilde{\nu}_2$	14150	320	14500	+	-
$\tilde{\nu}_3$	18520	300	18700	-	+
$\tilde{\nu}_4$	19010	(285)	19100	-	+

Die ORD-Spektren lassen darauf schließen, daß die molaren Verhältnisse von Λ- zu Δ-Konfiguration in Feststoff und Lösung nahezu umgekehrt sind. Die nicht exakte Spiegelbildlichkeit der ORD-Kurven kann dadurch erklärt werden, daß die Λ- und Δ-Konfigurationen von Tris-chelatkomplexen mit optisch aktiven Liganden nicht enantiomer, sondern diastereomer und somit nicht spiegelbildlich sind.

6. Experimenteller Teil

6.1. Allgemeine Arbeitsbedingungen

Die physikalisch-chemischen Untersuchungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

Schmp. . Büchi SMP-20
Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert

DTA/TG : Vakuum-Thermoanalyzer TA 1, Mettler Instrumente AG

μ_{eff} : Bestimmung nach Faraday [110]
Pascal-Korrektur gemäß Figgis und Lewis [107]
Magnet B-E 10, Bruker-Physik; Mikrowaage 4107, Sartorius

IR : Perkin-Elmer 283; $\tilde{\nu}$ in [cm^{-1}]; rel. Intensität der Banden:
s = stark, m = mittel, w = schwach

UV-VIS . Perkin-Elmer Lambda 5, Thermostatisierung: Lauda C 20,
Remissionsmessungen mit Integrationskugelzusatz;
bzw.
Zeiss DRM 21, Remissionsaufsatz ZR 21;
$\tilde{\nu}$ in [cm^{-1}], ε in [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$], rel. Intensität in [%]

Molmasse nichtionischer Verbindungen:
Dampfdruckosmometer Knauer, Toluol 45°C

Konduktometr.
Titration der Ammoniumsalze:
Titration mit NaOH (c_{NaOH} = 0.1 $mol \cdot l^{-1}$),
Konduktometer E 527 Metrohm

Säureäquivalent: Titration mit NaOH (c_{NaOH} = 0.1 $mol\ l^{-1}$),
Titroprozessor 636, Dosimat E 635 Metrohm

MS: Varian Mat 311 A; EIMS, 70 eV, Quellen-T 170 °C

ORD: Polarimeter 241 MC, Perkin-Elmer
Lampen: Hg-Dampf / Iod-Quarz / Deuterium
Küvetten: 1.000 / 0.500 / 0.100 / 0.020 / 0.005 dm
Drehwerte: $[\alpha]$ in $[Grd \cdot cm^2 \cdot dag^{-1}]$; [M] in $[Grd \cdot cm^2 \cdot dmol^{-1}]$
Die Lage der Cottoneffekte wurde durch graphische Auswertung der ORD-Kurve bestimmt.

^1H-NMR: R-24B, Hitachi Perkin-Elmer 60 MHz
Referenz: TMS, δ_H in [ppm]
Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett q = Quartett, m = Multiplett, mc = Multiplett zentriert, ps = pseudo; die Exponenten an den C-Atomen beziehen sich auf die Nummerierung der Kohlenstoffatome der chiralen Substituenten R* (vgl. Kap.1.1., S.8/9)

^{31}P-NMR: HX 90 R, Bruker-Physik, 90 MHz, Referenz 85%ige H_3PO_4
δ_P in [ppm]
Alle Spektren wurden protonenentkoppelt aufgenommen.

MPLC: Pumpe: Laboratory Data Control 2396-47
Detektor: Zeiss PMQII / M4QIII

Kalorimetrie: Kalorimeter 1250/450 Tronac

Redoxpotentiale: pH-Meter 632, Metrohm
Meßelektrode: Doppelblechplatinelektrode
Referenzelektrode Kalomelelektrode/KCl ges. (E=244.4 mV)

Ultraschall: Bransonic B 52, ν = 50 kHz

C/H/N: Bestimmung der Elemente C, H, N:
Perkin-Elmer Analyser 263

Co/Cr/Ni . Nach Aufschluß mit konz. Salpetersäure wurden die Metalle wie folgt bestimmt:

Chrom	iodometrisch [111]	
Kobalt	$Co(C_5H_5N)_4(SCN)_2$	grav. [112]
Nickel	volumetrisch mit EDTA [113]	

P/S : Nach Parrbombenaufschluß wurde der Gehalt wie folgt bestimmt:

Phosphor	$Mg_2P_2O_7$	grav. [112]
Schwefel	$BaSO_4$	grav. [112]

6.2. Darstellungsverfahren [a]

6.2.1. Ausgangsverbindungen

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt:

$[AnP(S)S]_2$ [21,67,114]	
$[((-)MenO)_2PSS]_2Ni$	1a [11]
$[(\alpha(+)FenO)_2PSS]_2Ni$	1b [24]
$[((-)BornO)_2PSS]_2Ni$	1c [12]
3(2-Butyl)pyridin	34 [80]
4(2-Butyl)pyridin	35 [80]
(S) α-Hydroxyphenyl-essigsäuremethylester	6 [115]

Die verwendeten organischen Lösungsmittel wurden nach den allgemein üblichen Methoden getrocknet.

6.2.2. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Dithiophosphonsäureester

An((-)MenO)P(S)SH [a]	3a
An(α(+)FenO)P(S)SH	3b
An((-)BornO)P(S)SH	3c
An((S)PmeO)P(S)SH	3d

32 mmol des betreffenden Terpenalkohols bzw. des α-Hydroxyphenylessigsäuremethylesters werden in 150 ml Toluol mit 16 mmol 4-Methoxyphenylperthiophosphonsäureanhydrid auf 70 °C erwärmt. Nach 3 h ist eine klare, farbiose Lösung entstanden, die bei 0 °C im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit wird. Das Produkt bleibt als farbloses Öl (3a, 3b) bzw. als wachsartiger, farbloser Feststoff (3c) in quantitativer Ausbeute zurück.

---

[a] Bezüglich der verwendeten Abkürzungen, siehe Abkürzungsverzeichnis S. 175

An((-)MenO)P(S)SH 3a

$C_{17}H_{27}O_2PS_2$ (358.3) Ber.: C 56.94 H 7.60 P 8.65 S 17.90
Gef.: C 57.16 H 7.55 P 8.59 S 17.81

Molmasse: 356 (acidimetrisch , Säureäquivalentgewicht) ;

δ_P (Toluol) = 83.3 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 0.8 (ps-t ; C^7H_3, C^9H_3, $C^{10}H_3$);
0.8-2.4 (m, C^1H, C^2H_2, C^4H, C^5H_2, C^6H_2, C^8H);
2.8 (s, SH); 3.7 (s, OCH_3); 4.2 (mc, POC^3H);
6.96 (mc, P-C_6H_4-meta, $^4J_{PH} \approx 3.2$ Hz);
7.87 (mc, P-C_6H_4-ortho, $^3J_{PH} \approx 14$ Hz)

$[\alpha]_D^{25} = -55.3$, $[M]_D^{25} = -198$ (c = 0.23 g/100 ml Toluol)

An(α(+)FenO)P(S)SH 3b

$C_{17}H_{25}O_2PS_2$ (356.3) Ber.: C 57.30 H 7.07 P 8.69 S 18.00
Gef.: C 56.98 H 7.04 P 8.62 S 17.85

Molmasse: 354 (acidimetrisch, Säureäquivalentgewicht) ;

δ_P (Toluol) = 85.8 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 0.85, 1.0, 1.1 (jeweils s; C^8H_3, C^9H_3, $C^{10}H_3$);
0.77-1.7 (m, C^4H, C^5H_2, C^6H_2, C^7H_2);
2.71 (s, SH); 3.77 (s, OCH_3); 4.33 (d, POC^2H, $^3J_{PH} = 18.6$ Hz);
6.85 (mc, P-C_6H_4-meta; $^4J_{PH} \approx 2.5$ Hz);
7.82 (mc, P-C_6H_4-ortho; $^3J_{PH} \approx 13.6$ Hz)

$[\alpha]_D^{25} = +2.6$, $[M]_D^{25} = +22$ (c = 0.28g/100 ml Toluol)

An((-)BornO)P(S)SH 3c

$C_{17}H_{25}O_2PS_2$ (356.3) Ber.: C 57.30 H 7.07 P 8.69 S 18.00
Gef.: C 57.02 H 7.05 P 8.63 S 17.91

Schmp.. 43 °C

Molmasse: 353 (acidimetrisch, Säureäquivalentgewicht) ;

δ_P (Toluol) = 85.0 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 0.77, 0.80, 0.83 (jeweils s; C^8H_3, C^9H_3, $C^{10}H_3$);
1.1-2.5 (m, C^3H_2, C^4H, C^5H_2, C^6H_2); 2.9 (s, SH); 3.73 (s, OCH_3);
4.9 (mc, POC^2H); 6.87 (mc, P-C_6H_4-meta, $^4J_{PH} \approx 3.6$ Hz);
7.83 (mc, P-C_6H_4-ortho; $^3J_{PH} \approx 14.3$ Hz)

$[\alpha]_D^{25} = -16.0$, $[M]_D^{25} = -57$ (c = 0.31 g/100 ml Toluol)

An((S)PmeO)P(S)SH 3d

$C_{16}H_{17}O_4PS_2$ (369.1) Ber.: C 52.02 H 4.64 P 8.39 S 17.37
Gef.: C 51.86 H 4.68 P 8.32 S 17.29

Molmasse: 372 (acidimetrisch, Säureäquivalentgewicht) ,

δ_P (Toluol) = 88.3 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 3.60 (s, $COOCH_3$); 3.68 (s, OCH_3); 3.75 (s, SH),
6.07 (d, POCH, $^3J_{PH}$ = 15 Hz);
6.80 (mc, P-C_6H_4-meta, $^4J_{PH} \approx 3.3$ Hz); 7.25 (mc, C_6H_5);
7.83 (mc, P-C_6H_4-ortho, $^3J_{PH} \approx 14.5$ Hz)

$[\alpha]_D^{25} = +54.8$, $[M]_D^{25} = +202$ (c = 0.15 g/100 ml Toluol)

6.2.1.1. Umesterung der Dithiophosphonsäureester 3a-d

10 mmol der Dithiophosphonsäureester 3 werden in Methanol, Ethanol bzw. iso-Propanol bei Raumtemperatur gelöst und die Lösungen nach ca. 15 min. $^{31}P\{^1H\}$-NMR-spektroskopisch vermessen. Nach dieser Zeit hatte in allen Fällen eine quantitative Umesterung stattgefunden.

δ_P (Methanol) = 90.9 (s)
δ_P (Ethanol) = 87.2 (s)
δ_P (i-Propanol) = 84.4 (s)

Sodann wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt, der Rückstand in 100 ml Toluol/Ligroin 100°-140° gelöst und 10 mmol Triethylamin in 50 ml Ligroin 100°-140° zugetropft. Der farblose Niederschlag wird abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

An(OCH_3)P(S)SNHEt$_3$ 14a

$C_{14}H_{26}NO_2PS_2$ (335.3) Ber.: P 9.24 S 19.13
Gef.: P 9.17 S 19.02

Bei Raumtemperatur farbloses Öl (aus Toluol/Ligroin 100°-140°)

Molmasse: 330 (konduktometrisch)

δ_P (Toluol) = 107.3 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 1.3 (t; CH_3 (NEt_3) $^3J_{HH}$ = 7 Hz);
3.17 (q; CH_2(NEt_3) $^3J_{HH}$ = 7 Hz); 3.47 (d; $POCH_3$, $^3J_{PH}$ = 14 Hz);
3.73 (s,OCH_3); 6.8 (mc, P-C_6H_4-meta, $^4J_{PH} \approx$ 2.5 Hz);
8.0 (mc, P-C_6H_4-ortho, $^3J_{PH} \approx$ 13.8 Hz)

An(OC_2H_5)P(S)SNHEt$_3$ 14b

$C_{15}H_{28}NO_2PS_2$ (349.3) Ber.: P 8.87 S 18.36
Gef.: P 8.82 S 18.23

Schmp.: 58 °C (aus Toluol/Methylcyclohexan)

Molmasse: 345 (konduktometrisch)

δ_P (Toluol) = 104.5(s)

δ_H ($CDCl_3$) = 1.1 (t, P-O-CH_2-$\underline{CH_3}$, $^3J_{HH}$ = 7 Hz);
1.3 (t, $CH_3(NEt_3)$ $^3J_{HH}$ = 7 Hz);
3.1 (q, $CH_2(NEt_3)$ $^3J_{HH}$ = 7 Hz); 3.8 (mc, $POCH_2$),
6.73 (mc, P-C_6H_4-meta, $^4J_{PH} \approx$ 2.5 Hz);
7.93 (mc, P-C_6H_4-ortho, $^3J_{PH} \approx$ 13.8 Hz)

An(OC_3H_7)P(S)SNHEt$_3$ 14c

$C_{16}H_{30}NO_2PS_2$ (363.3) Ber.: P 8.52 S 17.65
Gef.: P 8.47 S 17.55

Schmp.: 101°C (aus Toluol)

Molmasse: 359 (konduktometrisch)

δ_P (Toluol) = 102.6 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 1.2 (d, POCH-($\underline{CH_3}$)$_2$, $^3J_{HH}$ = 6Hz), 1.3 (t, $CH_3(NEt_3)$ $^3J_{HH}$ = 7Hz)
3.1 (mc, $CH_2(NEt_3)$); 3.8 (s, OCH_3);
4.55 (mc, POCH); 6.8 (mc, P-C_6H_4-meta, $^4J_{PH} \approx$ 2.5 Hz);
8.0 (mc, P-C_6H_4-ortho, $^3J_{PH} \approx$ 13.8 Hz)

Das Filtrat der Triethylammoniumsalzfällung wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand entweder destillativ gereinigt oder in Ethanol gelöst und tropfenweise mit H_2O versetzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Auf beiden Wegen werden die bei der Umesterung freigesetzten Terpenole bzw. der α-Hydroxyphenylessigsäuremethylester in optisch reiner Form zurückgewonnen.

(-)Menthol:	Sdp.:106 °C/16 hPa	(Lit.[116]: 104 °C/12 hPa)
	Schmp.: 43 °C	(Lit.[116]: 43-44)
	$[\alpha]_D^{25}$ = -48.0 (±0.4)	(Lit.[116]: -48-49.5)
	(c = 1 g/100 ml Ethanol)	
α(+)Fenchol:	Sdp.: 88 °C/16 hPa	(Lit.[116]: 94 °C/26.6 hPa)
	Schmp.: 47 °C	(Lit.[116]: 47 °C)
	$[\alpha]_D^{25}$ = +11.5 (±0.3)	(Lit.[116]: +11.8)
	(c = 1 g/100 ml Ethanol)	
(-)Borneol:	Sdp.: 85 °C/13.3 hPa	(Lit.[116]: 210 °C/1024 hPa)
	Schmp.: 207 °C	(Lit.[116]: 205-207.2 °C)
	$[\alpha]_D^{25}$ = +35.5 (±0.2)	(Lit.[116]: +36.2)
	(c = 1 g/100 ml Ethanol)	

(S)α-Hydroxyphenylessigsäuremethylester:

Sdp.: 136 °C/22.6 hPa	(Lit.[115]: 144 °C/29.3 hPa)
$[\alpha]_D^{25}$ = +133.4 (±0.4)	(Lit.[115]: +133.6)
(c = 0.5 g/100 ml Wasser)	

6.2.3. Darstellung der Ammoniumsalze

6.2.3.1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Triethylammoniumsalze

An((-)MenO)P(S)SNHEt$_3$ [a]	13a
An(α(+)FenO)P(S)SNHEt$_3$	13b
An((-)BornO)P(S)SNHEt$_3$	13c
An((S)PmeO)P(S)SNHEt$_3$	22a

20 mmol des betreffenden Terpenalkohols bzw. des α-Hydroxyphenylessigsäuremethylesters und 10 mmol $(AnPS_2)_2$ werden mit 21 mmol Triethylamin in Ligroin 100°-140° auf 80 °C Badtemperatur erhitzt. Nach 2 h

---

[a] Bezüglich der verwendeten Abkürzungen, siehe Abkürzungsverzeichnis S.175

kühlt man unter kräftigem Rühren auf Raumtemperatur ab. Der feinkristalline, farblose Niederschlag wird durch Umkristallisation gereinigt. Im Falle des 22a wird zur Trockene eingeengt, das Öl durch Impfen oder Kratzen mit einem Glasstab zur Kristallisation gebracht und anschließend umkristallisiert.

An((-)MenO)P(S)SNHEt$_3$ 13a

$C_{23}H_{42}NO_2PS_2$ (459.7)

Ber.:	C 60.05	H 9.20	N 3.05	P 6.73	S 13.94
Gef.:	C 59.81	H 8.98	N 3.06	P 6.69	S 14.03

Schmp.: 117-118°C (aus Methylcyclohexan) Ausb.: ca. 90 %

Molmasse: 456 (konduktometrisch)

δ_P (Toluol) = 101.84 (s) δ_P (EtOH) = 101.7 (s)
δ_P (MeOH) = 102.2 (s) δ_P (i-PrOH) = 101.3 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 0.65 (ps-t; C^7H_3, C^9H_3, $C^{10}H_3$);
1.2 (t; $CH_3(NEt_3)$, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz);
1.2-3.4 (m; C^1H, C^2H_2, C^4H, C^5H_2, C^6H_2, C^8H);
3.1 (q; $CH_2(NEt_3)$, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz); 3.7 (s, OCH_3);
4.2 (mc; POCH); 6.8 (mc; P-C_6H_4-meta, $^4J_{PH} \approx$ 2.5 Hz);
8.1 (mc, P-C_6H_4-ortho, $^3J_{PH} \approx$ 14 Hz)

$[\alpha]_D^{25}$ = -47.8 , $[M]_D^{25}$ = -220 (c = 0.2 g/100 ml Toluol)

An(α(+)FenO)P(S)SNHEt$_3$ 13b

$C_{23}H_{40}NO_2PS_2$ (457.7)

Ber.:	C 60.30	H 8.81	N 3.06	P 6.77	S 14.01
Gef.:	C 59.70	H 8.75	N 3.09	P 6.81	S 13.02

Schmp..123 °C (aus Methylcyclohexan/Toluol (4 : 1 V/V)) Ausb.: ca. 70%

Molmasse: 455 (konduktometrisch)

δ_P (Toluol) = 104.7 (s) δ_P (EtOH) = 104.2 (s)
δ_P (MeOH) = 104.5 (s) δ_P (i-PrOH) = 103.9 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 0.95, 1.05, 1.08 (jeweils s; C^8H_3, C^9H_3, $C^{10}H_3$);
1.3 (t; $CH_3(NEt_3)$, $^3J_{HH}$ = 7 Hz);
1.0-1.9 (m, C^4H, C^5H_2, C^6H_2, C^7H_2);
3.2 (q; $CH_2(NEt_3)$, $^3J_{HH}$ = 7 Hz); 3.77 (s; OCH_3);
4.13 (d; POCH, $^3J_{PH}$ = 18 Hz);
6.83 (mc, P-C_6H_4-meta, $^4J_{PH} \approx$ 2.5 Hz);
8.13 (mc; P-C_6H_4-ortho, $^3J_{PH} \approx$ 13.6 Hz)

$[\alpha]_D^{25}$ = +5.7 , $[M]_D^{25}$ = +26 (c = 0.25 g/100 ml Toluol)

An((-)BornO)P(S)SNHEt$_3$ 13c

$C_{23}H_{40}NO_2PS_2$ (457.7)

Ber..	C	60.30	H	8.81	N	3.06	P	6.77	S 14.01
Gef.:	C	59.89	H	8.69	N	3.06	P	6.74	S 13.97

Schmp.: 107 °C (aus Toluol) Ausb.: ca. 80 %

Molmasse: 453 (konduktometrisch)

δ_P (Toluol) = 104.6 (s) δ_P (EtOH) = 104.0 (s)
δ_P (MeOH) = 104.2 (s) δ_P (i-PrOH) = 103.7 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 0.75; 0.82 (jeweils s; C^8H_3, $C^{10}H_3$);
1.1 (t; $CH_3(NEt_3)$, $^3J_{HH}$ = 7 Hz);
0.83-2.25 (m, C^3H_2, C^4H, C^5H_2, C^6H_2);
3.1 (q; $CH_2(NEt_3)$, $^3J_{PH}$ = 7 Hz); 3.77 (s, OCH_3);
4.68 (mc; POCH); 6.85 (mc; P-C_6H_4-meta, $^4J_{PH} \approx$ 2.5 Hz);
8.08 (mc; P-C_6H_4-ortho, $^3J_{PH} \approx$ 13.6 Hz)

$[\alpha]_D^{25}$ = -13.5 , $[M]_D^{25}$ = -61.6 (c = 0.24 g/100 ml Toluol)

An((S)PmeO)P(S)SNHEt$_3$ 22a

$C_{22}H_{32}NO_4PS_2$ (469.3)

Ber.:	C	56.25	H	6.87	N	2.98	P	6.60	S 13.66
Gef.:	C	56.29	H	6.82	N	2.87	P	6.68	S 13.75

Schmp.: 97 °C (aus Toluol) Ausb.: ca. 65 %

Molmasse: 462 (konduktometrisch)

δ_P ($CHCl_3$) = 109.9 (s) δ_P (EtOH) = 109.9 (s)
δ_P (MeOH) = 110.2 (s) δ_P (i-PrOH) = 109.7 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 1.3 (t; $CH_3(NEt_3)$, $^3J_{HH}$ = 7 Hz); 3.17 (q; $CH_2(NEt_3)$, $^3J_{HH}$ = 7Hz)
3.57 (s; $COOCH_3$); 3.78 (s, OCH_3); 5.83 (d; POCH, $^3J_{PH}$ = 14.5Hz)
6.78 (mc; P-C_6H_4-meta, $^4J_{PH} \approx$ 3 Hz); 7.27 (mc; C_6H_5);
8.05 (mc; P-C_6H_4-ortho, $^3J_{PH} \approx$ 14 Hz)

$[\alpha]_D^{25}$ = +46.4 , $[M]_D^{25}$ = +217.7 (c = 0.28 g/100 ml Toluol)

6.2.3.1.1. Umesterung der Triethylammoniumdithiophosphonate 13a-c und 22a

11 mmol der Triethylammoniumsalze 13a, 13b, 13c und 22a werden in je 250 ml Methanol, Ethanol oder Isopropanol gelöst, die 0.55 mmol Chlorwasserstoff enthalten. Die Umesterung zu 14a-c wird $^{31}P\{^1H\}$-NMR-spektroskopisch verfolgt. Mit Methanol und Ethanol erfolgt mit der Zeit eine vollständige Umesterung zu 14a,b.

13a → 14a: δ_P (Methanol/HCl nach 6 h) = 108.3 (s)
13a → 14b: δ_P (Ethanol/HCl nach 12 h) = 105.0 (s)

13b → 14a: δ_P (Methanol/HCl nach 50 h) = 108.4 (s)
13b → 14b: δ_P (Ethanol/HCl nach 94 h) = 105.1 (s)

13c → 14a: δ_P (Methanol/HCl nach 20 h) = 108.3 (s)
13c → 14b: δ_P (Ethanol/HCl nach 40 h) = 104.9 (s)

22a → 14a: δ_P (Methanol/HCl nach 1.5 h) = 108.2 (s)
22a → 14b: δ_P (Ethanol/HCl nach 2 h) = 104.9 (s)

In Isopropanol stellt sich nach einiger Zeit ein Gleichgewicht zwischen den ursprünglich eingesetzten Ammoniumsalzen und 14c ein. Im Falle von 22a verläuft aber auch hier die Umesterung vollständig zu 14c.

13a →14c: δ_P (Isopropanol/HCl nach 30 h) = 101.7 (s) [7%], 102.8 (s) [93%]
13b →14c: δ_P (Isopropanol/HCl nach 75 h) = 104.1 (s) [66%], 102.8 (s) [34%]
13c →14c: δ_P (Isopropanol/HCl nach 55 h) = 103.9 (s) [32%], 102.7 (s) [68%]
22a →14c: δ_P (Isopropanol/HCl nach 10 h) = 102.7 (s) [100%]

Die Umesterung mit Isopropanol kann gegebenenfalls durch zusätzliches Einleiten von HCl-Gas vervollständigt werden.
Nach beendeter Umesterung werden die alkoholischen Lösungen auf 50 ml eingeengt und die umgeesterten Triethylammoniumsalze mit Ligroin ausgefällt. Nach Reinigung durch Rekristallisation bzw. durch Umfällen erhält man die Triethylammoniumsalze 14a-c, die mit den in Kap. 6.2.2.1. beschriebenen Verbindungen identisch sind. Die optisch reinen Terpenole bzw. der (S)α-Hydroxyphenylessigsäuremethylester lassen sich, wie dort beschrieben, zurückgewinnen.

6.2.3.2 Darstellung des Tetramethylammoniumsalzes **An((S)PmeO)P(S)SNMe$_4$** [a] 22c

16 mmol (S)α-Hydroxyphenylessigsäuremethylester und 8 mmol 4-Methoxyphenylperthiophosphonsäureanhydrid werden in 100 ml Toluol auf 70 °C erhitzt, bis eine klare, farblose Lösung entstanden ist. Sodann kühlt man auf -10 °C und gibt möglichst schnell 16 mmol $N(CH_3)_4OH$, als ca. 20%-ige

---

[a] Bezüglich der verwendeten Abkürzungen, siehe Abkürzungsverzeichnis S.175

Lösung in Methanol zu Nach 0.5 h bei -10 °C läßt man die Mischung Raumtemperatur annehmen und filtriert ausgefallenes Ammoniumsalz ab. Eine weitere Menge erhält man durch Eindampfen des Filtrates zur Trockene. Man kristallisiert aus Ethanol oder Ethanol/Hexan um.

$C_{20}H_{28}NO_4PS_2$	(441.3)								
Ber.:	C	54.43	H	6.39	N	3.17	P	7.02	S 14.53
Gef.:	C	53.85	H	6.37	N	3.20	P	6.97	S 14.62

Schmp.(Zers.): 150 °C · Ausb.: ca. 70 %

δ_P ($CHCl_3$) = 110.1 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 3.1 (s; $CH_3(NMe_4)$); 3.6 (s; $COOCH_3$); 3.8 (s, OCH_3);
5.9 (d, POCH, $^3J_{PH}$ = 15.5 Hz);
6.8 (mc; P-C_6H_4-meta, $^4J_{PH} \approx$ 2.5 Hz); 7.3 (mc; C_6H_5);
8.1 (mc, P-C_6H_4-ortho, $^3J_{PH} \approx$ 13.5 Hz)

$[\alpha]_D^{25}$ = +18.8 , $[M]_D^{25}$ = +83 (c = 2.1 g/100 ml Toluol)

6.2.3.2.1. Umesterung des Tetramethylammoniumsalzes 22c

Entsprechend der säurekatalysierten Umesterung der Triethylammoniumsalze 13a-c und 22a (vgl. Kap. 6.2.3.1.1.) werden 11 mmol des Tetramethylammoniumsalzes 22c in 250 ml Methanol gelöst, das 0.55 mmol Chlorwasserstoff enthält. Nach 3 h bei Raumtemperatur wird die Lösung zur Trockene eingeengt und der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert.

An(OCH_3)P(S)$SNMe_4$ 31

$C_{12}H_{22}NO_2PS_2$	(307.3)	Ber.:	P	10.08	S	20.87
		Gef.:	P	10.01	S	20.74

Schmp.(Zers.): 119 °C Ausb.: prakt. quantitativ

δ_P (MeOH) = 108.6 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 3.13 (s; $N(CH_3)_4$); 3.37 (d; $POCH_3$, $^3J_{PH}$ = 14 Hz);
3.72 (s; OCH_3); 6.8 (mc, P-C_6H_4-meta, $^4J_{PH} \approx$ 2.5 Hz);
8.3 (mc; P-C_6H_4-ortho, $^3J_{PH} \approx$ 14 Hz)

6.2.3.3. Darstellung des Tetramethylammoniumsalzes
An((S)PmaO)P(S)SNMe$_4$ [a] **23**

6.4 mmol des Tetramethylammoniumsalzes 22c werden in 30 ml n-Propylamin gelöst und 5 h zum Rückfluß erhitzt. Sodann wird das über- schüssige n-Propylamin im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Ethanol oder Isopropanol umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle.

$C_{22}H_{33}N_2O_3PS_2$ (468.4)

Ber.:	C 56.36	H 7.10	N 5.98	P 6.61	S 13.69
Gef.:	C 56.12	H 7.03	N 6.06	P 6.56	S 13.78

Schmp.(Zers.): 130 °C Ausb.: ca. 90 %

δ_P (MeOH) = 110.2 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 0.9 (t; $^3J_{HH}$ = 7 Hz ($N(CH_2)_2\underline{CH_3}$));
1.43 (mc, $CH_2(NCH_2\text{-}\underline{CH_2}\text{-}CH_3)$);
2.95 (s, $N(CH_3)_4$); 3.16 (mc, $CH_2(N\text{-}\underline{CH_2}\text{-}C_2H_5)$;
3.8 (s, OCH_3); 5.98 (d, POCH, $^3J_{PH}$ = 16 Hz);
6.8 (mc, P-C_6H_4-meta, $^4J_{PH}$ = 2.5 Hz);
7.3 (mc, C_6H_5); 8.0 (mc, P-C_6H_4-ortho, $^3J_{PH}$ = 13.5 Hz)

$[\alpha]_D^{25}$ = +25.9 , $[M]_D^{25}$ = +121 (c = 0.2 g/100 ml MeOH)

---

[a] Bezüglich der verwendeten Abkürzungen, siehe Abkürzungsverzeichnis S.175

6.2.3.4. Darstellung des silanisierten Tetramethylammoniumsalzes 25

6.8 mmol des Tetramethylammoniumsalzes 22c werden in 20 ml 3-Aminopropyltrimethoxysilan suspendiert und auf 85 °C erwärmt. Man tropft bei dieser Temperatur solange Methanol zu bis eine klare Lösung entstanden ist (ca. 12 ml). Nach 10 h bei 85 °C dampft man das Methanol bei 80 °C im Vakuum langsam ab. Überschüssiges 3-Aminopropyltrimethoxysilan wird sodann bei 60 °C/1.3 Pa abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird mehrmals mit n-Heptan bei 60°C digeriert und anschließend bei dieser Temperatur im Vakuum getrocknet.

$C_{25}H_{41}N_2O_6PS_2Si$ (588.5)

Ber.:	C 49.97	H 7.02	N 4.76	P 5.26	S 10.90
Gef.:	C 49.59	H 6.91	N 4.84	P 5.21	S 10.82

Ausb.: quantitativ (zähes glasklares Öl)

δ_P ($CDCl_3$) = 110.2 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 1.1, 1.55 (jeweils mc; N-CH_2-CH_2-CH_2-Si);
3.0 (s; $N(CH_3)_4$); 3.05 (mc; N-CH_2);
3.5 (s; $Si(OCH_3)_3$); 3.73 (s, OCH_3);
5.95 (d; POCH, $^3J_{PH}$ = 16 Hz);
6.75 (mc; P-C_6H_4-ortho); 7.23 (mc; C_6H_5);
7.97 (mc; P-C_6H_4-meta, $^3J_{PH} \approx$ 14 Hz)

$[\alpha]_D^{25}$ = +23.6 , $[M]_D^{25}$ = +139 (c = 0.29 g/100 ml MeOH)

6.2.4. Darstellung der Nickelkomplexe

6.2.4.1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Bis-[4-methoxyphenyl-O-terpenyl]-nickel(II)-komplexe
$[An((-)MenO)P(S)S]_2Ni$ [a] 5a
$[An(\alpha(+)FenO)P(S)S]_2Ni$ 5b
$[An((-)BornO)P(S)S]_2Ni$ 5c

Zu einer Lösung von 7 mmol des Triethylammoniumsalzes 13b bzw. 13c in 30 ml Methanol (13a in 150 ml Isopropanol) tropft man 3.5 mmol $NiCl_2 \times 6H_2O$ in 20 ml Methanol. Der violette Niederschlag (5a nach Abdampfen des Methanols im Vakuum) wird aus Isopropanol umkristallisiert.

$[An((-)MenO)P(S)S]_2Ni$ 5a

$C_{34}H_{52}NiO_4P_2S_4$ (773.4) Ber.: P 8.01 S 16.59 Ni 7.59
Gef.: P 7.95 S 16.50 Ni 7.57

Schmp.: 175 °C Ausb.: prakt. quantitativ

Molmasse: 770 (osmometrisch, $c = 2.108 \cdot 10^{-2}$ mol·kg^{-1})

δ_P (Toluol) = 96.2 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 0.88, 0.92, 0.97 (je s, C^7H_3, C^7H_3, C^9H_3, $C^{10}H_3$);
0.87-2.52 (m, C^1H, C^2H_2, C^4H, C^5H_2, C^6H_2, C^8H);
3.78 (s, OCH_3); 4.57 (m, $P\text{-}OC^3H$);
6.93 (mc, $P\text{-}C_6H_4$-meta, $^4J_{PH} = 2.5$ Hz);
8.00 (mc, $P\text{-}C_6H_4$-ortho, $^3J_{PH} = 13.8$ Hz)

$[\alpha]_D^{25} = -73$, $[M]_D^{25} = -563$ (c = 0.076 g/100 ml $CHCl_3$)

UV ($\tilde{\nu}$ [ε]): 14450 [107], 18790 [120], 25440 [1830 sh], 30535 [23495]

---

a Bezüglich der verwendeten Abkürzungen, siehe Abkürzungsverzeichnis S.175

ORD ($\tilde{\nu}$ [Vorz. Cottoneffekt]) : 14600 [+], 18900 [-], 25700 [-]

[An(α(+)FenO)P(S)S]$_2$Ni **5b**

$C_{34}H_{48}NiO_4P_2S_2$ (769.3) Ber.: P 8.05 S 16.67 Ni 7.63
Gef.: P 7.98 S 16.57 Ni 7.65

Schmp.: 191 °C Ausb.: prakt. quantitativ

Molmasse: 767 (osmometrisch, c = 2.203 · 10^{-2} mol·kg^{-1})

δ_P ($CHCl_3$) = 98.1 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 0.97, 1.18, 1.38 (jeweils s, C^8H_3, C^9H_3, $C^{10}H_3$);
0.97-1.85 (m, C^4H, C^5H_2, C^6H_2, C^7H_2);
3.9 (s, OCH_3); 4.57 (d, POCH, $^3J_{PH}$ = 16 Hz);
7.1 (mc, P-C_6H_4-meta, $^4J_{PH} \approx$ 3 Hz);
8.1 (mc, P-C_6H_4-ortho, $^3J_{PH} \approx$ 14 Hz)

$[\alpha]_D^{25}$ = +2.1 , $[M]_D^{25}$ = +16.4 (c = 0.094 g/100 ml $CHCl_3$)

UV ($\tilde{\nu}$ [ε]) : 14450 [105]; 18800 [122]; 25470 [1875 sh]; 30590 [23050]

ORD ($\tilde{\nu}$ [Vorz. Cottoneffekt]) : 14500 [+]; 18500 [±], 25800 [-]

[An((-)BornO)P(S)S]$_2$Ni **5c**

$C_{34}H_{48}NiO_4P_2S_4$ (769.3) Ber.: P 8.05 S 16.67 Ni 7.63
Gef.: P 8.01 S 16.72 Ni 7.59

Schmp.: 176 °C Ausb.: prakt. quantitativ

Molmasse: 766 (osmometrisch, c = 2.198·10^{-2} mol·kg^{-1})

δ_P (Toluol) = 98.5 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 0.9, 1.05 (jeweils s, C^8H_3, C^9H_3, $C^{10}H_2$);
0.9-2.53 (m, C^3H_2, C^4H, C^5H_2, C^6H_2); 3.82 (s, OCH_3);
5.07 (mc, POCH); 7.0 (mc, P-C_6H_4-meta, $^4J_{PH} \approx 3$Hz);
8.1 (mc, P-C_6H_4-ortho, $^3J_{PH} \approx 14$ Hz)

$[\alpha]_D^{25} = -21.6$, $[M]_D^{25} = -166$ (c = 0.093 g/100 ml $CHCl_3$)

UV ($\tilde{\nu}$ [ε]) : 14400 [110], 18700 [122], 25450 [1900 sh], 30620 [22930]

ORD ($\tilde{\nu}$ [Vorz. Cottoneffekt]) : 14550 [+], 18900 [-], 25300 [+]

6.2.4.2. Darstellung des Nickelkomplexes **[An((S)PmeO)P(S)S]$_2$Ni 5d**

10 mmol des Triethylammoniumsalzes 22a bzw. des Tetramethylammoniumsalzes 22c werden in 70 ml Methanol gelöst. Zu dieser Lösung tropft man eine Lösung von 5 mmol $NiCl_2$ x $6H_2O$ in 20 ml Methanol . Es fällt ein violetter, feinkristalliner Niederschlag aus, der mit wenig Methanol gewaschen und anschließend getrocknet wird.

$C_{32}H_{32}NiO_8P_2S_4$ (793.2) Ber.: P 7.81 S 16.17 Ni 7.40
Gef.: P 7.79 S 16.27 Ni 7.42

Schmp.(Zers.): 186 °C Ausb.: ca. 95 %

Molmasse: 798 (osmometrisch, c = $2.235 \cdot 10^{-2}$ mol·kg^{-1})

δ_P ($CHCl_3$) = 104.1 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 3.70 (s, $COOCH_3$); 3.77 (s, OCH_3); 6.3 (d, POCH, $^3J_{PH} = 15$ Hz);
6.97 (mc, P-C_6H_4-meta, $^4J_{PH} \approx 3$ Hz); 7.37 (mc, C_6H_5);
8.07 (mc, P-C_6H_4-ortho, $^3J_{PH} \approx 14.5$ Hz)

$[\alpha]_D^{25} = +216$, $[M]_D^{25} = +953$ (c = 0.147 g/100 ml $CHCl_3$)

UV ($\tilde{\nu}$ [ε]) : 14460 [110]; 18740 [121]; 25640 [2025]; 30520 [27430]

UV-Remission ($\tilde{\nu}$ [I]) : 14420 [46.6]; 18420 [45.5]

ORD ($\tilde{\nu}$ [Vorz. Cottoneffekt]) : 14700 [+]; 18900 [-]; 26000 [-]

6.2.4.3. Darstellung des Nickelkomplexes **[An((S)PmaO)P(S)S]$_2$Ni** **24**

Zu einer Lösung von 4.5 mmol des Tetramethylammoniumsalzes 23c in 15 ml Methanol wird eine Lösung von 2.25 mmol $NiCl_2$ x $6H_2O$ in 5 ml Methanol getropft . Der violette Niederschlag wird filtriert und aus Toluol/Hexan umkristallisiert.

$C_{36}H_{42}N_2NiO_6P_2S_4$ (848.0)

Ber.: C 50.94	H 4.99	N 3.30	P 7.30	S 15.12	Ni 6.22
Gef.: C 50.91	H 5.04	N 3.22	P 7.24	S 15.04	Ni 6.91

Schmp.(Zers.): 179 °C Ausb.: ca. 95 %

Molmasse: 852 (osmometrisch, c = $1.984 \cdot 10^{-2}$ mol·kg^{-1})

δ_P (CH_2Cl_2) = 104.5 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 0.83 (t, $N(CH_2)_2$-$\underline{CH_3}$, $^3J_{HH}$ = 7 Hz); 1.5 (mc, N-CH_2-$\underline{CH_2}$); 3.25 (t, N-$\underline{CH_2}$-CH_2, $^3J_{HH}$ = 7 Hz); 3.8 (s, OCH_3); 6.47 (d, POCH, $^3J_{PH}$ = 16 Hz); 6.87 (mc, P-C_6H_4- meta); 7.42 (mc, C_6H_5); 7.9 (mc, P-C_6H_4- ortho)

$[\alpha]_D^{25}$ = +52.6 , $[M]_D^{25}$ = +446 (c = 0.1 g/100 ml $CHCl_3$)

UV ($\tilde{\nu}$ [ε]) : 14380 [116], 18600 [129], 25707 [1895], 30506 [27390]

UV-Remission ($\tilde{\nu}$ [ε]) : 14280 [39.6], 18580 [41.0]

ORD ($\tilde{\nu}$ [Vorz. Cottoneffekt]) : 14650 [+], 18800 [-], 26000 [-]

6.2.5. Darstellung der Kobalt(III)komplexe 38a-d

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Kobalt(III)komplexe 38

Im Dunkeln bzw. unter Rotlicht gibt man 6 mmol Triethylammoniumsalz 13a, b, c bzw. 22a in 50 ml Eisessig 20 ml einer 0.1m Lösung von Kobalt-(II)-acetat x $4H_2O$ in Eisessig und rührt einige Zeit unter Luftzutritt. Der braune, feinkristalline Niederschlag wird abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Im Filtrat erreicht man durch Zutropfen von Wasser eine Nachfällung. Die vereinigten Niederschläge werden aus Eisessig/H_2O umgefällt und bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

[An((-)MenO)P(S)S]$_3$Co 38a

$C_{51}H_{78}CoO_6P_3S_6$ (1130.9) Ber.: P 8.22 S 17.01 Co 5.21
Gef.: P 8.16 S 16.91 Co 5.25

Schmp.(Zers.): 117 °C Ausb.: ca. 85 %

Molmasse: 1115 (osmometrisch , c = $2.248 \cdot 10^{-2}$ mol·kg^{-1})

δ_P ($CHCl_3$) = 93.2 (s), 94.0 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 0.8-2.5 (m; C^1H, C^2H_2, C^4H, C^5H_2, C^6H_2, C^7H_3, C^8H, C^9H_3, $C^{10}H_3$); 3.8 (s, OCH_3); 4.6 (mc, P-OCH); 6.9 (mc, P-C_6H_4-meta); 8.0 (mc, P-C_6H_4-ortho)

$[\alpha]_D^{25}$ = +548.4 , $[M]_D^{25}$ = +6207 (c = 0.100 g/100 ml $CHCl_3$)

UV ($\tilde{\nu}$ [ε]) : 13290 [410], 18520 [680], 23520 [6320], 28800 [14360]

ORD ($\tilde{\nu}$ [Vorz. Cottoneffekt]) : 13600 [-], 19000 [-], 22800 [+], 29000 [+]

[An(α(+)FenO)P(S)S]$_3$Co **38b**

$C_{51}H_{72}CoO_6P_3S_6$ (1124.8) Ber.: P 8.26 S 17.10 Co 5.24
Gef.: P 8.20 S 16.98 Co 5.21

Schmp.(Zers.): 195 °C Ausb.: ca. 80 %

Molmasse: 1106 (osmometrisch , c = $2.158 \cdot 10^{-2}$ mol·kg^{-1})

δ_P ($CHCl_3$) = 95.95 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 0.9-1.8 (m, C^4H, C^5H_2, C^6H_2, C^7H_2, C^8H_3, C^9H_3, $C^{10}H_3$); 3.8 (s, OCH_3); 4.6 (mc, POCH); 7.0 (mc, P-C_6H_4-meta); 8.0 (mc, P-C_6H_4-ortho)

$[\alpha]_D^{25}$ = -1055 , $[M]_D^{25}$ = -11870 (c = 0.100 g/100 ml $CHCl_3$)

UV ($\tilde{\nu}$ [ε]) : 13280 [360], 18620 [670], 23600 [6280], 29000 [15020]

ORD ($\tilde{\nu}$ [Vorz. Cottoneffekt]) : 13500 [+], 19000 [+], 23000 [-], 29000 [-]

[An((-)BornO)P(S)S]$_3$Co **38c**

$C_{51}H_{72}CoO_6P_3S_6$ (1124.8) Ber.: P 8.26 S 17.10 Co 5.24
Gef.: P 8.19 S 16.97 Co 5.20

Schmp.(Zers.): 190 °C Ausb.: ca. 85 %

Molmasse: 1102 (osmometrisch , c = $2.106 \cdot 10^{-2}$ mol·kg^{-1})

δ_P ($CHCl_3$) = 96.77 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 0.7, 0.8, 0.88 (jeweils s, C^8H_3, C^9H_3, $C^{10}H_3$); 0.66-2.4 (m, C^3H_2, C^4H, C^5H_2, C^6H_2); 3.6 (s, OCH_3); 5.1 (mc, POCH); 6.7 (mc, P-C_6H_4-meta); 7.8 (mc, P-C_6H_4-ortho)

$[\alpha]_D^{25}$ = +1362 , $[M]_D^{25}$ = +15323 (c = 0.099 g/100 ml $CHCl_3$)

UV ($\tilde{\nu}$ [ε]) : 13210 [420]; 18550 [690], 23630 [6530], 28840 [16660]

ORD ($\tilde{\nu}$ [Vorz. Cottoneffekt]) : 13300 [-], 18900 [-], 23000 [+], 29000 [+]

[An((S)PmeO)P(S)S]$_3$Co <u>38d</u>

$C_{48}H_{48}CoO_{12}P_3S_6$ (1160.6) Ber.: P 8.01 S 16.58 Co 5.08
Gef.: P 7.96 S 16.49 Co 5.05

Schmp.(Zers.): 192 °C Ausb.: ca. 85 %

Molmasse: 1123 (osmometrisch , c = $2.314 \cdot 10^{-2}$ mol·kg^{-1})

δ_P ($CHCl_3$) = 96.56 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 3.7 (s, $COOCH_3$); 3.8 (s, OCH_3); 6.3 (d, POCH, $^3J_{PH}$ = 15 Hz);
7.0 (mc, P-C_6H_4-meta); 7.4 (mc, C_6H_5);
8.0 (mc, P-C_6H_4-ortho)

$[\alpha]_D^{25}$ = +6517 , $[M]_D^{25}$ = +75636 (c = 0.041 g/100 ml $CHCl_3$)

UV ($\tilde{\nu}$ [ε]) : 13300 [400]; 18700 [660], 23600 [6480], 29500 [15290]

ORD ($\tilde{\nu}$ [Vorz. Cottoneffekt]) : 13500 [-], 19100 [-], 23000 [+], 29200 [+]

6.2.6. Darstellung der Chrom(III)komplexe 39a-d

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Chrom(III)komplexe 39

Zu einer Lösung von 6 mmol der Triethylammoniumsalze 13a, b, c in 100 ml Methanol bzw. 22a in 100 ml Isopropanol gibt man unter Rühren 2 mmol $CrCl_3 \times 6H_2O$. Der blauviolette, feinkristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und getrocknet.

[An((-)MenO)P(S)S]$_3$Cr 39a

$C_{51}H_{78}CrO_6P_3S_6$ (1124.0) Ber.: P 8.27 S 17.12 Cr 4.63
Gef.: P 8.20 S 16.99 Cr 4.65

Schmp.(Zers.): 131 °C Ausb.: ca. 80 % μ_{eff} = 3.86 B.M. (297 K)

Molmasse: 1098 (osmometrisch , c = $2.236 \cdot 10^{-2}$ mol·kg^{-1})

$[\alpha]_D^{25}$ = -477 , $[M]_D^{25}$ = -5358 (c = 0.090 g/100 ml $CHCl_3$)

UV ($\tilde{\nu}$ [ε]) : 13120 [260], 14160 [350], 18500 [330], 19100 [315]

ORD ($\tilde{\nu}$ [Vorz. Cottoneffekt]) : 13300 [-], 14500 [+], 18500 [-], 19300 [-]

[An(α(+)FenO)P(S)S]$_3$Cr 39b

$C_{51}H_{72}CrO_6P_3S_6$ (1117.9) Ber.: P 8.31 S 17.21 Cr 4.65
Gef.: P 8.26 S 17.13 Cr 4.61

Schmp.(Zers.): 174 °C Ausb.: ca. 85 % μ_{eff} = 3.88 B.M. (297.5 K)

Molmasse: 1102 (osmometrisch , c = $2.228 \cdot 10^{-2}$ mol·kg^{-1})

$[\alpha]_D^{25}$ = -2387 , $[M]_D^{25}$ = -26685 (c = 0.117 g/100 ml $CHCl_3$)

UV ($\tilde{\nu}$ [ε]) : 13160 [245], 14170 [330], 18500 [320], 19050 [310]

ORD ($\tilde{\nu}$ [Vorz. Cottoneffekt]) : 13200 [-], 14500 [+], 18300 [-], 19200 [-]

$[An((-)BornO)P(S)S]_3Cr$ **39c**

$C_{51}H_{22}CrO_6P_3S_6$ (1117.9) Ber.: P 8.31 S 17.21 Cr 4.65
Gef.: P 8.25 S 17.11 Cr 4.68

Schmp.(Zers.): 170 °C Ausb.: ca. 80 % μ_{eff} = 3.92 B.M. (298K)

Molmasse: 1083 (osmometrisch , c = $2.129 \cdot 10^{-2}$ mol·kg^{-1})

$[\alpha]_D^{25}$ = -1202 , $[M]_D^{25}$ = -13442 (c = 0.124 g/100 ml $CHCl_3$)

UV ($\tilde{\nu}$ [ε]) : 13180 [240]; 14150 [320]; 18520 [300]; 19010 [285]

ORD ($\tilde{\nu}$ [Vorz. Cottoneffekt]) :
(frische Lsg.) : 13400 [-]; 14500 [+]; 18700 [-]; 19100 [-]
(equilibriert) : 13400 [+]; 14500 [-]; 18700 [+]; 19100 [+]

$[An((S)PmeO)P(S)S]_3Cr$ **39d**

$C_{48}H_{48}CrO_{12}P_3S_6$ (1153.7) Ber.: P 8.05 S 16.68 Cr 4.51
Gef.: P 7.99 S 16.56 Cr 4.48

Schmp.(Zers.): 106 °C Ausb.: ca. 70 % μ_{eff} = 3.89 B.M. (298 K)

Molmasse: 1118 (osmometrisch, c = $2.314 \cdot 10^{-2}$ mol·kg^{-1})

$[\alpha]_D^{25}$ = +134 , $[M]_D^{25}$ = +1545 (c = 0.108 g/100 ml $CHCl_3$)

UV ($\tilde{\nu}$ [ε]) : 13200 [220]; 14180 [310]; 18530 [280]; 19080 [265]

ORD ($\tilde{\nu}$ [Vorz. Cottoneffekt]) : 13200 [+]; 14600 [-]; 18300 [+]; 19300 [+]

6.2.7. Synthese und Analyse des fixierten Tetramethylammoniumsalzes 27 und des fixierten Nickelkomplexes 28

6.2.7.1. Fixierung des Tetramethylammoniumsalzes

Zu einer Lösung von 34 mmol des Tetramethylammoniumsalzes 25 in 80 ml Methanol gibt man 10 g trockenes Silicagel und beschallt das Gemisch bei maximal 35 °C Badtemperatur 10 h unter oftmaligem Schütteln im Ultraschallbad. Das so behandelte Kieselgel wird abgesaugt, mehrmals mit Methanol digeriert und bei ≤100 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Belegungsdichte wird aufgrund der Gewichtszunahme berechnet.

Ausbeute : 12.7 g (farbloses, rieselfähiges Produkt)
Belegungsdichte (NMe_4^+) : 0.381 mmol/g

Die vereinigten Filtrate werden zur Trockene eingeengt. Es resultieren 17.1 g unverändertes (IR, δ_H, δ_P, [α]) Tetramethylammoniumsalz 25

6.2.7.2. Darstellung des trägergebundenen Nickelkomplexes 28

12.7 g des trägergebundenen Salzes 27 werden mit einer Lösung von 12 mmol wasserfreiem $NiCl_2$ in 75 ml Methanol versetzt und unter gelegentlichem Umrühren während ca. 30 min. bei Raumtemperatur belassen. Sodann filtriert man das Silicagel ab und wiederholt den Vorgang mehrfach mit einer frischen $NiCl_2$-Lösung. Hierbei ändert sich die Farbe des Silicagels allmählich von ockerfarben nach bräunlich-violett. Es wird gründlich zunächst mit Methanol dann mit Chloroform gewaschen und bei 80 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Belegungsdichte wird aus der komplexometrischen Titration der überschüssigen Ni^{2+}-Ionen in den vereinigten Filtraten bestimmt.

Ausbeute : 12.44 g (rieselfähiges Produkt)
Belegungsdichte (Ni^{2+}) : 0.185 mmol/g
UV-Remission ($\tilde{\nu}$ [ε]) : 14330 [43.3], 18550 [44.2]

6.2.7.3. Ionenaustauschexperimente am fixierten Nickelkomplex 28

a) Das komplex-modifizierte Trägermaterial 28 wird in eine Glassäule gefüllt und mit einer Ammoniak-Ammoniumchlorid-Pufferlösung (c_{NH_3} = 0.1mol·l^{-1} / c_{NH_4Cl} = 1 mol·l^{-1}) eluiert. Dabei entfärbt sich der Träger und die Ni^{2+}-Ionen treten in Form ihres Hexamminkomplexes aus der Säule aus. Der Gehalt an Ni^{2+}-Ionen im Eluat wird komplexometrisch bestimmt.

Belegungsdichte (Ni^{2+}): 0.179 mmol/g

b) Das nach dem Ionenaustausch gemäß (a) in der Ammoniumform vorliegende Trägermaterial wird nach der in Kap. 6.2.7. beschriebenen Vorgehensweise wieder mit Ni^{2+}-Ionen beladen. Die Belegungsdichte wird wie dort aus der komplexometrischen Titration der überschüssigen Ni^{2+}-Ionen im Filtrat bestimmt.

Belegungsdichte (Ni^{2+}): 0.180 mmol/g

c) Das nach dem Ionenaustausch gemäß (a) in der Ammoniumform vorliegende Trägermaterial wird in Wasser suspendiert und die Belegungsdichte unter Zusatz von KCl als Leitelektrolyt mit 0.1 n NaOH konduktometrisch bestimmt.

Belegungsdichte (NH_4^+): 0.367 mmol/g

6.2.7.4. Chemischer Abbau der modifizierten Trägermaterialien 27 und 28

6.2.7.4.1. Umesterung der modifizierten Trägermaterialien 27 und 28

a) 3 g des in der Tetramethylammoniumform vorliegenden modifizierten Silicagels 27 werden in 50 ml Methanol suspendiert und nach Zugabe von 1 ml 0.1 m HCl in Methanol 5 h unter oftmaligem Schütteln belassen. Das Silicagel wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das Filtrat wird zur Trockene eingeengt und der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2.7 g Silicagel, 286 mg farblose Kristalle

Die farblosen Kristalle sind mit dem in Kap. 6.2.3.2.1. beschriebenen Tetramethylammonium-methoxy-(4-methoxyphenyl)dithiophosphonat 31 identisch (Schmp., δ_H, δ_P, IR).

b) 3 g des in der Nickelkomplexform vorliegenden modifizierten Silicagels 28 werden in 50 ml Methanol suspendiert und nach Zugabe von 2.5 ml verd. HCl 3 h unter oftmaligem Schütteln belassen. Das Silicagel wird abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und getrocknet. Der Vorgang wird mit den gleichen Mengen Methanol/HCl wiederholt. Die Chloroformphase wird zur Trockene eingeengt. Das violette Pulver wird mit Methanol digeriert, abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 2.71 g Silicagel, 275 mg violette Kristalle

Das violette feinkristalline Produkt ist mit dem in Lit. 22 beschriebenen Bis-[O-methyl-4-methoxyphenyl-dithiophosphonato]-nickel(II) identisch (Schmp., δ_H, δ_P, IR).

6.2.7.4.2. Saure Verseifung des modifizierten Silicagels 30

2.7 g des in Kap. 6.2.7.4.1. (a) bzw. (b) verbleibenden Silicagels 30 werden 2 h bei 50 °C in 50 ml konz. HCl geschüttelt. Man filtriert, wäscht mit Wasser, anschließend mit Diethylether und extrahiert die wässrige Phase mehrfach mit Diethylether. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, anschließend zur Trockene eingeengt und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 2.5 g Silicagel , 123 mg farblose Kristalle

Bei den farblosen Kristallen handelt es sich laut Schmp., δ_H, IR und $[\alpha]_D^{25}$ um optisch reine (S) α-Hydroxyphenylessigsäure [117].

Die Belegungsdichte des verbleibenden modifizierten Silicagels 33 bezogen auf primäre Amingruppen wird acidimetrisch bestimmt.

Belegungsdichte ($-NH_2$) = 0.37 mmol/g

6.2.8. Darstellung der S-Methylester 36a-d

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der S-Methylester 36

Zu einer Lösung von 10 mmol der Triethylammoniumsalze 13a, b, c bzw. 22a in 100 ml Toluol gibt man 200 mmol Methyliodid und beläßt die Reaktionslösung in einem geschlossenen Gefäß 5 h bei 50°C. Danach engt man zur Trockene ein und löst den Rückstand aus Methanol/Wasser (9:1 V/V) um.

An((-)MenO)P(S)SCH$_3$ 36a

$C_{18}H_{29}O_2PS_2$ (372.3) Ber.: P 8.32 S 17.22
Gef.: P 8.38 S 17.15

Bei Raumtemperatur farbloses Öl Ausb.: quantitativ

Molmasse: 369 (osmometrisch, c = $2.256 \cdot 10^{-2}$ mol·kg^{-1})

δ_P (n-Pentan) = 94.0 (s), 95.4 (s)
δ_H ($CDCl_3$) = 0.67-2.2 (m; C^3H_2, C^4H, C^5H_2, C^6H_2, C^8H_3, C^9H_3, $C^{10}H_3$); 2.11, 2.18 (jeweils d; SCH_3, $^3J_{PH}$ = 15 Hz); 3.18 (s, OCH_3); 4.53 (mc; POCH); 6.93 (mc; P-C_6H_4-meta, $^4J_{PH} \approx$ 3.5 Hz); 7.88 (mc; P-C_6H_4-ortho, $^3J_{PH} \approx$ 14 Hz)

$[\alpha]_D^{25}$ = -51.1 , $[M]_D^{25}$ = -190 (c = 1.915 g/100 ml Toluol)

An(α(+)FenO)P(S)SCH$_3$ 36b

$C_{18}H_{27}O_2PS_2$ (370.3) Ber.: P 8.37 S 17.32
Gef.: P 8.32 S 17.25

Bei Raumtemperatur farbloses Öl Ausb.: quantitativ

Molmasse : 365 (osmometrisch, c = $2.302 \cdot 10^{-2}$mol·kg^{-1})

δ_P (n-Pentan) = 97.9 (s), 99.4 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 0.8-1.8 (m; C^8H_3, C^9H_3, $C^{10}H_3$, C^4H, C^5H_2, C^5H_2, C^6H_2, C^7H_2);
2.11, 2.17 (jeweils d; SCH_3, $^3J_{PH}$ = 15.5 Hz); 3.8 (s, OCH_3);
4.3 (d; POCH, $^3J_{PH}$ = 16 Hz);
6.93 (mc; P-C_6H_4-meta, $^4J_{PH} \approx$ 3 Hz);
7.91 (mc; P-C_6H_4-ortho, $^3J_{PH} \approx$ 13.5 Hz)

$[\alpha]_D^{25}$ = +12.3 , $[M]_D^{25}$ = +45.4 (c = 2.014 g/100 ml Toluol)

An((-)BornO)P(S)SCH_3 36c

$C_{18}H_{27}O_2PS_2$ (370.3) Ber.: P 8.37 S 17.32
Gef.: P 8.37 S 17.41

Bei Raumtemperatur farbloses Öl Ausb.: quantitativ

Molmasse: 373 (osmometrisch , c = $2.283 \cdot 10^{-2}$ mol·kg^{-1})

δ_P (n-Pentan) = 96.3 (s), 96.5 (s)

δ_H ($CDCl_3$) = 0.83, 0.88 (jeweils s; C^8H_3, C^9H_3, $C^{10}H_3$);
0.8-2.5 (m; C^3H_2, C^4H, C^5H_2, C^6H_2);
2.11 (d; SCH_3, $^3J_{PH}$ = 15 Hz); 3.82 (s, OCH_3);
4.85 (mc; POCH); 6.93 (mc; P-C_6H_4-meta, $^4J_{PH} \approx$ 3.5 Hz);
7.88 (mc; P-C_6H_4-ortho, $^3J_{PH} \approx$ 14 Hz)

$[\alpha]_D^{25}$ = -8.4 , $[M]_D^{25}$ = -30.9 (c = 2.109 g/100 ml Toluol)

An((S)PmeO)P(S)SCH_3 36d

$C_{17}H_{20}O_4PS_2$ (383.3) Ber.: P 8.08 S 16.73
Gef.: P 8.10 S 16.79

Bei Raumtemperatur farbloses Öl Ausb.: quantitativ

Molmasse: 387 (osmometrisch, $c = 2.256 \cdot 10^{-2}$ mol·kg^{-1})

δ_P (n-Pentan) = 98.9 (s), 99.3 (s)
δ_H ($CDCl_3$) = 1.76, 2.17 (jeweils d; SCH_3, $^3J_{PH}$ = 15.5 Hz);
3.58, 3.67 (jeweils s; $COOCH_3$);
3.71, 3.76 (jeweils s; OCH_3); 6.06 (d; POCH, $^3J_{PH}$ = 15 Hz);
6.85 (mc; P-C_6H_4-meta); 7.28 (mc, C_6H_5);
7.82 (mc; P-C_6H_4-ortho)

$[\alpha]_D^{25}$ = +46.0 , $[M]_D^{25}$ = +176 (c = 2.305g/100 ml Toluol)

6.2.9. Darstellung der Disulfane 37a-c

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Disulfane 37

A) Zu einer Lösung von 15 mmol der Triethylammoniumsalze 13a-c in 200 ml Ethanol tropft man zuerst 150 ml einer 0.1 molaren Lösung von Iod in Ethanol, dann unter Eiskühlung 150 ml Wasser. Der Niederschlag wird aus Methanol umkristallisiert.

B) Je 5 mmol der Triethylammoniumsalze 13a-c bzw. 22a werden mit 5 mmol $NaNO_2$ in 200 ml Methanol/Wasser (7:1 V/V) gelöst und auf -10 °C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man 5 ml 40%iger Schwefelsäure und rührt unter Erwärmung auf Raumtemperatur im offenen Reaktionsgefäß. Der Niederschlag wird aus Methanol umkristallisiert.

$[An((-)MenO)P(S)S]_2$ 37a

$C_{34}H_{52}O_4P_2S_4$ (714.6)

Ber.:	C	57.10	H	7.28	P	8.67	S	17.95
Gef.:	C	56.83	H	7.22	P	8.66	S	17.85

Schmp.: 138 °C Ausb.: ca. 80 % (A), ca. 85 % (B)

Molmasse: 708 (osmometrisch, c = $2.275 \cdot 10^{-2}$ mol·kg^{-1})

δ_P ($CHCl_3$) = 85.1, 87.0, 88.8, 91.5 (jeweils s)

δ_H ($CDCl_3$) = 0.63, 0.75, 0.87 (jeweils s; C^7H_3, C^9H_3, $C^{10}H_3$);
0.7-2.4 (m; C^1H, C^2H_2, C^4H, C^5H_2, C^6H_2, C^8H); 3.83 (s; OCH_3);
4.53 (mc; P-OCH); 6.67 (mc; P-C_6H_4-meta, $^4J_{PH} \approx 3.5$ Hz);
7.53 (mc; P-C_6H_4-ortho, $^3J_{PH} \approx 14$ Hz)

$[\alpha]_D^{25}$ = +325 , $[M]_D^{25}$ = +2322 (c = 2.062g/100 ml Toluol)

[An(α(+)FenO)P(S)S]$_2$ 37b

$C_{34}H_{48}O_4P_2S_4$ (710.6)

Ber.:	C 57.42	H 6.75	P 8.72	S 18.05
Gef.:	C 57.08	H 6.69	P 8.67	S 18.08

Schmp.: 162 °C Ausb.: ca. 80 % (A), ca. 70 % (B)

Molmasse: 703 (osmometrisch, c = $2.137 \cdot 10^{-2}$ mol·kg^{-1})

δ_P ($CHCl_3$) = 89.1, 89.4, 92.8, 93.3 (jeweils s)

δ_H ($CDCl_3$) = 0.73, 1.15, 1.33 (jeweils s; C^8H_3, C^9H_3, $C^{10}H_3$);
0.7-1.8 (m; C^4H, C^5H_2, C^6H_2, C^7H_2); 3.95 (s; OCH_3);
4.37 (d; POCH, $^3J_{PH}$ = 16 Hz);
6.8 (mc; P-C_6H_4-meta, $^4J_{PH} \approx 3.5$ Hz);
7.6 (mc; P-C_6H_4-ortho, $^3J_{PH} \approx 14$ Hz)

$[\alpha]_D^{25}$ = +300 , $[M]_D^{25}$ = +2132 (c = 2.142g/100 ml Toluol)

[An((-)Born)P(S)S]$_2$ **37c**

$C_{34}H_{48}O_4P_2S_4$ (710.6)

Ber.:	C	57.42	H	6.75	P	8.72	S	18.05
Gef.:	C	57.13	H	6.68	P	8.78	S	18.04

Schmp.: 155 °C Ausb.: ca. 85 % (A), ca. 85 % (B)

Molmasse: 714 (osmometrisch, c = $2.184 \cdot 10^{-2}$ mol·kg^{-1})

δ_P ($CHCl_3$) = 86.5, 86.9, 90.9, 91.4 (jeweils s)

δ_H ($CDCl_3$) = 0.7, 0.8 (jeweils s; C^8H_3, C^9H_3, $C^{10}H_3$);
0.7-2.3 (m; C^3H_2, C^4H, C^5H_2, C^6H_2); 3.78 (s; OCH_3);
6.6 (mc; P-C_6H_4-meta, $^4J_{PH} \approx 3.5$ Hz);
7.4 (mc; P-C_6H_4-ortho, $^3J_{PH} \approx 14$ Hz)

$[\alpha]_D^{25}$ = +68.4 , $[M]_D^{25}$ = +486 (c = 2.005 g/100 ml Toluol)

[An((S)PmeO)P(S)S]$_2$ **37d**

$C_{32}H_{34}O_8P_2S_4$ (736.5)

Ber.:	C	52.14	H	4.62	P	8.41	S	17.41
Gef.:	C	51.98	H	4.58	P	8.48	S	17.53

Schmp.: 109°C Ausb.: ca. 70 % (B)

Molmasse: 728 (osmometrisch, c = $2.216 \cdot 10^{-2}$ mol·kg^{-1})

δ_P ($CHCl_3$) = 90.5, 91.3, 95.35, 95.75 (jeweils s)

δ_H ($CDCl_3$) = 3.6 (s, $COOCH_3$); 3.8 (s,OCH_3); 5.85 (d, POCH,$^3J_{PH}$ = 15 Hz);
6.7 (mc, P-C_6H_4-meta); 7.4 (s, C_6H_5); 7.4 (mc, P-C_6H_4-ortho)

$[\alpha]_D^{25}$ = -10.4 , $[M]_D^{25}$ = -76.6 (c = 2.148 g/100 ml Toluol)

6.3. Kalorimetrische Messungen

6.3.1. Durchführung der Messungen

Das Meßgefaß, das eine geschlossene Glaskapsel mit der eingewogenen Menge des feingemörserten Nickelkomplexes ($2.5 \cdot 10^{-4}$ mol) und eine Lösung von 7.5 10^{-3} mol Ephedrin in 50 ml Toluol enthält, wird in das auf 25 °C thermostatisierte Kalorimeterbad getaucht. Hat die Lösung die Badtemperatur erreicht, wird die Glasampulle mit Hilfe des eingebauten Ampullenbrechers zerschlagen und die Temperaturänderung durch einen Thermistor erfaßt. Die Adduktbildungsenthalpie wird dadurch bestimmt, daß man die Reaktionslösung wieder auf die Badtemperatur abkühlt und ihr über einen geeichten Thermowiderstand die Wärmemenge zuführt, die die gleiche Temperaturänderung zur Folge hat, die bei der Adduktbildung beobachtet wurde.

6.3.2. Aufarbeitung der Adduktlösungen

a) Aufarbeiten der Lösungen 1/15

Die toluolische Lösung wird zur Trockene eingeengt und der Rückstand aus Ligroin (60°-80°) umkristallisiert. Dabei fällt der größte Teil des Ephedrins in optisch reiner Form aus. Man filtriert und erhält aus dem Filtrat die Nickelkomplexe 1 durch Abdampfen des Lösungsmittels und Aufnehmen des Rückstandes mit 0.1 molarer methanolischer HCl in optisch reiner Form, kristallin zurück. Das Filtrat wird ebenfalls zur Trockene eingeengt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und nach Zugabe wässriger KOH-Lösung mit Toluol extrahiert. Hierbei wird die restliche Menge des Ephedrins ebenfalls optisch rein zurückgewonnen.

b) Aufarbeitung der Lösung 5/15

Der größte Teil des Ephedrins wird durch Umkristallisieren aus Ligroin (60°-80°) wie unter (a) beschrieben zurückgewonnen. Das zur Trockene eingeengte

Filtrat wird in 100 ml Eisessig gelöst, mit dem doppelten Volumen n-Pentan versetzt, die Essigsaurephase bei ca. 4 °C zur Kristallisation gebracht und abgetrennt. Aus der violetten n-Pentanlösung werden die Nickelkomplexe 5 durch Einengen und Aufnahme in wenig Methanol in optisch reiner Form, kristallin zurückgewonnen. Die essigsaure Phase (s.o.) wird mit wässriger KOH-Losung basisch gestellt und das restliche Ephedrin durch Extraktion mit Toluol zurückerhalten.

6.3.3 Isolierung des Diadduktes 1c / (+)15

Die Losung 1c / (+)15 wird zur Trockene eingeengt und der Rückstand in wenig Methanol aufgenommen. Der grüne, kristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und getrocknet

$C_{60}H_{102}N_2NiO_8P_2S_4$ (1227.7)

Ber.: C 58.64	H 8.38	N 2.28	P 5.05	S 10.45	Ni 4.78
Gef.: C 59.23	H 8.42	N 2.34	P 5.01	S 10.38	Ni 4.76

Schmp.(Zers.): 142 °C Ausb.: ca. 85 % μ_{eff} = 3.48 B.M. (297.5K)

UV-Remission ($\tilde{\nu}$ [ε]) : 14810 [58.4], 23900 [55.5], 29070 [42.3]

6.4. Temperaturabhängige Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Monoadduktbildung des Komplexes 5d mit D(-)- bzw. L(+)-Ephedrin

Ausgehend von einer Stammlösung des Nickelkomplexes 5d ($c_{Ni\text{-}Komplex}$ = $5 \cdot 10^{-5}$ mol·l^{-1} (20°C)) in Toluol wurden die Adduktlösungen durch Einwaage definierter Mengen optisch reiner Base ((+)15 bzw. (-)15) und Zugabe eines definierten Volumens der Stammlösung erhalten. Die daraus resultierenden Basenkonzentrationen umfaßten einen Bereich von $c_{Ephedrin}$ = $4 \cdot 10^{-2}$ mol·l^{-1} (20°C) bis $c_{Ephedrin}$ = $5 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1} (20°C)
Die Extinktionen dieser Lösungen wurden bei einer Wellenlänge von λ = 327.2 nm ($\tilde{\nu}$ = 30560 cm^{-1}) in thermostatisierten Küvetten und Küvettenhaltern bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit wurde im Bereich von 20°C bis 35°C (Thermostattemperatur) ermittelt, wobei die Temperatur der Lösung in den Küvetten 20.2°C, 25.0°C, 29.5°C und 34.2°C betrug. Die bei der Berechnung der Stabilitätskonstanten benutzten Konzentrationen sind entsprechend der thermischen Volumenausdehnung der Lösung korrigiert.

6.5. Redoxpotentiale der Disulfane

Zur potentiometrischen Bestimmung der Redoxpotentiale werden ca. 1.5 mmol der Triethylammoniumsalze 13a-c bzw. 22a in einen 100 ml Meßkolben eingewogen. Dazu wiegt man eine solche Menge der Disulfane 37a-d ein, daß der Quotient der Konzentrationen $c_{Disulfan}/c^2_{Salz}$ genau eins wird, und löst in Isopropanol/Wasser (9:1) . Das Potential dieser Lösungen wird mit Hilfe der ges. Kalomelelektrode (E=0.244 V) als Referenzelektrode bestimmt und auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen..

6.6. "Batch"-Versuche zur Enantioselektivität des chiralen Adsorbens 28 gegenüber racemischem 3- bzw. 4(2-Butyl)pyridin

122 g des modifizierten Trägermaterials 28 (22 mmol Ni^{2+}) werden in 250 ml einer Lösung von 12 g (88 mmol) 3(2-Butyl)pyridin (34) bzw. 4(2-Butyl)pyridin (35) in Methanol 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert den Träger über ein Schlenkrohr ab und kondensiert im Vakuum noch anhaftendes Lösungsmittel nebst überschüssigem Butylpyridin über die Fritte bei Raumtemperatur in eine mit $N_{2(fl)}$ gekühlte Vorlage. Das Filtrat wird destillativ aufgearbeitet, wobei sich in der überschüssigen Pyridinbase eines der Enantiomeren angereichert findet.

Ergebnisse aus der Untersuchung des Filtrats :

a) System 28/34 :
Ausbeute : 5.1 g 3(2-Butyl)pyridin, P [a] = 1.78 % (+)Enantiomer
n_D^{25}, IR, ^{1}H-NMR, Sdp. : identisch mit Lit. 80
UV-Remission (diaddukt-modifizierter Trägers):
$\tilde{\nu}$ [l] = 8260 [56], 14810 [65], 24240 [59], 27470 [37]

b) System 28/35
Ausbeute : 5.2 g 4(2-Butyl)pyridin, P = 0.25 % (+)Enantiomer
n_D^{25}, IR, ^{1}H-NMR, Sdp. : identisch mit Lit. 80
UV-Remission (diaddukt-modifizierter Träger)
$\tilde{\nu}$ [l] = 8180 [53], 14710 [58], 24400 [50], 27000 [38]

Das auf der Fritte befindliche diaddukt-modifizierte Trägermaterial wird in eine Glassäule gefüllt. Durch Elution mit ca. 9 l Methanol läßt sich das addierte Butylpyridin quantitativ ablösen und durch Destillation aus dem Eluat erhalten. In diesem ist das andere Enantiomer angereichert.

---

[a] $P = \frac{[\alpha]}{[\alpha_{max}]} \cdot 100\ [\%]$ [61]

Ergebnisse aus der Untersuchung des Eluats :

a) System 28/34
Ausbeute : 5.6 g 3(2-Butyl)pyridin, P = 1.76 % (-)Enantiomer
n_D^{25}, IR, ^{1}H-NMR, Sdp. : identisch mit Lit. 80

b) System 28/35
Ausbeute : 5.8 g 4(2-Butyl)pyridin, P = 0.23% (-)Enantiomer
n_D^{25}, IR, ^{1}H-NMR, Sdp. : identisch mit Lit. 80

Das nach der Elution zurückgebliebene modifizierte Trägermaterial ist identisch mit 28 (vgl. Kap. 6.2.7.)

In einem Serienversuch wurde das abgespaltene, aus dem Eluat des Systems a (28/34) zurückgewonnene, an (-)Enantiomerem angereicherte 3(2-Butyl)-pyridin erneut zur Adduktbildung und Spaltung eingesetzt. Nach vier Adduktbildungs-/Spaltungszyklen wurde eine Anreicherung des (-)Enantiomeren von P = 6.8 % erreicht.

Zyklus-Nr.	Einwaage der Base 34	Einwaage des Adsorbens 28	P [%]
1	12.00 g (88.0 mmol)	122.0 g (22 mmol)	1.78
2	5.50 g (40.0 mmol)	55.5 g (10 mmol)	3.55
3	2.40 g (17.6 mmol)	24.4 g (4.4 mmol)	5.25
4	0.96 g (7.0 mmol)	10.0 g (1.8 mmol)	6.80

6.7. IR-Daten [a]

$[((-)BornO)_2P(S)S]_2Ni \cdot 2$ (+)-Ephedrin 1c/(+)15

(KBr): 3190 m, 2980 m, 2950 s, 2880 m, 1495 w, 1470 m, 1450 s, 1410 w, 1390 m, 1365 m, 1340 w, 1300 w, 1290 w, 1280 w, 1260 m, 1230 m, 1200 w, 1160 m, 1140 w, 1110 m, 1095 m, 1070 m, 1045 s, 1035 s, 1000 s, 985 s, 970 s, 950 m, 920 m, 900 s, 870 m, 840 m, 805 m, 770 m, 740 m, 700 s, 660 s, 645 s, 580 m, 560 s, 490 m, 430 w, 380 w, 300 w

An((-)MenO)P(S)SH 3a

(Film): 2950 s, 2920 s, 2860 m, 2840 w, 1595 s, 1565 s, 1495 s, 1450 m, 1440 w, 1405 w, 1385 w, 1365 w, 1305 m, 1295 m, 1255 s, 1180 m, 1110 s, 1025 m, 1005 m, 980 s, 970 s, 960 s, 930 w, 880 w, 825 m, 800 w, 680 m, 615 m, 540 m, 510 w

An(α(+)FenO)P(S)SH 3b

(Film): 2950 s, 2930 s, 2870 m, 2830 w, 1595 s, 1570 m, 1500 s, 1460 s, 1440 m, 1405 w, 1385 w, 1375 w, 1370 w, 1360 w, 1330 w, 1305 m, 1295 m, 1255 s, 1180 m, 1110 s, 1075 w, 1025 s, 1010 s, 1005 s, 990 s, 970 m, 955 w, 940 w, 910 m, 895 m, 880 m, 860 w, 825 m, 805 m, 690 s, 680 s, 640 s, 615 m, 550 m, 530 m, 510 w, 410 w

An ((-)BornO)P(S)SH 3c

(Paraffin): 2960 s, 2930 s, 2870 m, 2850 m, 2480 m, 1595 s, 1565 m, 1500 s, 1440 s, 1405 m, 1390 m, 1375 m, 1360 m, 1300 m, 1255 s, 1230 m, 1175 m, 1110 s, 1020 s, 1010 s, 990 s, 970 m, 940 m, 920 m, 905 m, 870 m, 825 s, 805 m, 795 m, 770 m, 740 w, 670 m, 650 w, 635 m, 615 s, 580 w, 535 s, 510 m, 475 w, 410 w

---

a Bezüglich der verwendeten Abkürzungen, siehe Abkürzungsverzeichnis S.175

An((S)PmeO)P(S)SH 3d

(Film) . 3060 w, 3030 w, 2950 w, 2840 w, 2550 w, 2520 w, 1755 s, 1595 s, 1575 w, 1500 s, 1455 m, 1435 w, 1410 w, 1310 m, 1295 m, 1260 s, 1215 m, 1180 m, 1115 s, 1080 m, 1030 s, 980 m, 920 w, 875 m, 860 m, 830 m, 810 w, 730 m, 690 s, 620 m, 580 w, 540 m, 505 w

[An((-)MenO)P(S)S]$_2$Ni 5a

(KBr) . 2950 s, 2920 s, 2860 m, 2830 w, 1595 s, 1570 w, 1500 s, 1460 m, 1450 m, 1445 w, 1410 w, 1385 w, 1370 w, 1340 w, 1310 m, 1295 m, 1260 s, 1235 w, 1180 s, 1145 w, 1115 s, 1090 w, 1075 w, 1025 m, 1005 m, 975 s, 960 s, 930 m, 925 m, 880 m, 835 w, 825 m, 805 m, 800 m, 665 m, 640 m, 615 m, 565 s, 520 m, 500 w, 490 w, 410 w, 390 m, 350 m

[An(α(+)FenO)P(S)S]$_2$Ni 5b

(KBr) : 2960 s, 2930 s, 2870 m, 2835 m, 1595 s, 1565 m, 1500 s, 1490 m, 1465 m, 1460 m, 1445 m, 1435 m, 1405 w, 1385 w, 1375 w, 1370 w, 1360 w, 1330 w, 1305 s, 1295 s, 1255 s, 1240 m, 1180 m, 1170 m, 1110 s, 1025 s, 1010 s, 1000 s, 990 s, 970 s, 955 m, 940 m, 920 m, 910 m, 900 s, 880 m, 860 m, 820 s, 800 m, 710 w

[An((-)BornO)P(S)S]$_2$Ni 5c

(KBr) . 2950 s, 2870 m, 2830 w, 1595 s, 1565 m, 1560 w, 1500 s, 1460 m, 1450 m, 1435 w, 1405 w, 1390 w, 1375 w, 1365 w, 1305 m, 1295 m, 1260 s, 1235 w, 1180 m, 1110 s, 1060 m, 1020 s, 1010 s, 990 s, 975 s, 945 m, 925 m, 905 m, 870 w, 830 m, 825 m, 800 m, 770 m, 740 w, 660 m, 635 m, 620 m, 580 w, 560 s, 520 m, 410 w, 350 m

[An((S)PmeO)P(S)S]$_2$Ni 5d

(KBr) . 3060 w, 3030 w, 3000 w, 2950 m, 2920 m, 2900 w, 2840 m, 1760 s, 1595 s, 1570 m, 1500 s, 1460 m, 1450 m, 1440 m, 1410 m, 1350 w, 1320 w, 1310 m, 1295 m, 1260 s, 1210 m, 1180 s, 1115 s, 1080 m, 1045 s, 1025 s,

980 m, 930 w, 910 m, 870 s, 830 m, 810 m, 800 m, 780 w, 730 m, 690 m, 665 s, 640 m, 620 m, 580 w, 560 s, 520 w, 500 w, 450 w, 400 m, 350 m

An((-)MenO)P(S)SNHEt$_3$ 13a

(KBr) . 2960 s, 2910 s, 2860 m, 2840 m, 2810 m, 2750 m, 2640 m, 1590 s, 1565 w, 1495 s, 1470 s, 1455 s, 1440 m, 1400 m, 1385 m, 1365 w, 1300 w, 1285 s, 1245 s, 1180 m, 1170 s, 1110 s, 1055 m, 1020 s, 1005 s, 980 s, 960 m, 920 m, 875 w, 860 s, 835 s, 810 w, 795 m, 785 s, 655 s, 645 s, 620 s, 560 s, 525 w, 500 w, 410 w, 395 w

An(α(+)FenO)P(S)SNHEt$_3$ 13b

(KBr) . 2940 s, 2920 s, 2860 s, 2810 m, 2650 m, 1595 s, 1565 w, 1500 s, 1470 s, 1445 m, 1405 w, 1390 m,1385 m,1380 m, 1370 w,1360 w, ,1350 w, 1325 w, 1300 m, 1290 s, 1245 s, 1270 w, 1180 s, 1160 w, 1110 s, 1080 w, 1060 m, 1040 s, 1025 s, 1010 s, 995 m, 970 w, 850 s, 835 s, 820 m, 810 s, 800 s, 730 w, 720 w, 655 s, 625 s, 565 s, 540 m, 530 m, 490 w, 415 m, 375 w

An((-)BornO)P(S)SNHEt$_3$ 13c

(KBr) . 3000 m, 2980 s, 2950 s, 2830 m, 2650 m, 1595 s, 1565 s, 1495 s, 1475 m, 1465 m, 1460 m, 1450 s, 1440 s, 1400 m, 1385 m, 1360 m, 1300 s, 1290 s, 1250 s, 1235 m, 1180 m, 1170 s, 1105 m, 1100 s, 1065 w, 1040 s, 1025 s, 1015 s, 990 s, 975 m, 940 w, 930 w, 915 m, 890 s, 860 s, 795 s, 765 m, 740 w, 715 w, 670 s, 649 m, 625 s, 560 s, 525 w, 495 w, 455 w, 420 w, 400 w

An(OCH$_3$)P(S)SNHEt$_3$ 14a

(KBr) : 3060 w, 2980 s, 2940 s, 2910 m, 2830 m, 2650 m, 2480 m, 1595 s, 1570 w, 1495 s, 1460 m, 1450 m, 1400 w, 1340 w, 1300 m, 1290 m, 1250 s, 1175 m, 1160 w, 1100 s, 1025 s, 830 m, 800 m, 740 m, 720 m, 660 s, 650 s, 625 s, 550 s, 525 w

An(OC_2H_5)P(S)SNHEt_3 14b

(KBr) : 3060 w, 2980 s, 2950 s, 2880 m, 2830 m, 2760 w, 2680 w, 1595 s, 1570 w, 1495 s, 1470 s, 1440 m, 1405 m, 1395 m, 1380 m, 1360 w, 1300 m, 1285 m, 1250 s, 1180 m, 1170 m, 1160 w, 1110 s, 1040 s, 1030 s, 930 s, 830 s, 800 s, 760 s, 660 s, 650 s, 625 s, 550 s, 525 s, 495 w, 445 w, 385 w

An(OC_3H_7)P(S)SNHEt_3 14c

(KBr) : 3060 w, 3040 w, 3000 m, 2970 s, 2930 s, 2840 m, 2780 m, 2740 m, 2630 s, 2470 s,1590 s, 1570 m, 1495 s, 1465 s, 1440 s, 1405 m, 1390 m, 1380 m, 1370 m, 1355 w, 1305 m, 1290 s, 1245 s, 1190 s, 1175 s, 1160 w, 1140 m, 1100 s, 1060 w, 1025 s, 960 s, 870 s, 830 s, 800 s, 745 s, 720 w, 660 s, 645 s, 625 s, 560 s, 525 m, 490 w, 460 w, 395 w, 380 w, 345 w

An((S)PmeO)P(S)SNHEt_3 22a

(KBr) : 2950 m, 2830 w, 2650 w, 1710 s, 1595 m, 1570 m, 1495 m, 1470 m, 1450 m, 1430 w, 1400 w, 1385 w, 1355 w, 1330 w, 1300 m, 1295 m, 1260 w, 1250 s, 1205 m, 1175 m, 1155 m, 1110 s, 1075 w, 1040 s, 1020 m, 975 m, 915 m, 860 w, 835 s, 810 m, 800 m, 775 w, 740 m, 700 m, 660 s, 625 s, 590 w, 560 m, 525 m, 505 w, 410 w, 405 w

An((S)PmeO)P(S)SNMe_4 22c

(KBr) . 3060 w, 3010 m, 2950 m, 2910 w, 2830 w, 1760 s, 1590 s, 1570 w, 1490 s, 1460 m, 1450 m, 1440 m, 1430 m, 1405 w, 1350 w, 1300 m, 1290 m, 1250 s, 1210 m, 1175 s, 1160 m, 1100 s, 1080 m, 1045 s, 1025 s, 975 m, 950 m, 900 w, 865 w, 820 s, 810 s, 795 m, 730 m, 720 m, 695 m, 680 s, 650 m, 625 m, 595 m, 545 m, 520 m, 500 w, 455 w, 390 w, 360 w

An((S)PmaO)P(S)SNMe_4 23c

(KBr) . 3310 m, 3060 w, 3010 m, 2960 m, 2930 m, 2890 m, 2880 m, 2840 w, 1660 s, 1590 m, 1570 w, 1540 m, 1495 s, 1475 m, 1465 m, 1450 m, 1440 w, 1410 w, 1400 w, 1300 m, 1290 m, 1250 s, 1190 w, 1170 m, 1150 w, 1110 s,

1070 w, 1020 s, 945 s, 920 w, 865 m, 820 s, 800 m, 780 w, 730 m, 715 m, 700 s, 670 s, 650 s, 640 m, 620 m, 560 m, 510 m, 410 m, 380 w

[An((S)PmaO)P(S)S]$_2$Ni 24

(KBr) . 3260 m, 3070 w, 2960 m, 2930 m, 2870 w, 2830 w, 1655 s, 1590 s, 1560 m, 1550 m, 1540 m, 1500 s, 1455 m, 1440 w, 1410 w, 1380 w, 1360 w, 1310 m, 1295 m, 1260 s, 1230 m, 1185 m, 1150 w, 1110 s, 1070 w, 1030 s, 1010 s, 995 s, 970 s, 950 s, 920 m, 880 m, 860 m, 800 m, 745 m, 695 m, 660 m, 640 m, 620 m, 600 w, 550 m, 520 m, 420 w, 390 w, 350 m

An((S)PmaSiO)P(S)SNMe$_4$ 25

(Paraffin) : 3410 w, 3290 w, 3060 w, 3010 m, 2940 s, 2840 s, 1665 s, 1595 s, 1570 m, 1525 s, 1490 s, 1450 m, 1410 w, 1400 w, 1370 w, 1345 w, 1300 m, 1290 m, 1250 s, 1185 s, 1100 s, 1080 s, 1020 s, 950 m, 870 w, 820 s, 800 s, 730 m, 675 s, 650 m, 625 m, 555 m, 520 w, 450 w

An(OCH$_3$)P(S)SNMe$_4$ 31

(Film) : 3010 m, 2960 m, 2940 m, 2840 w, 1590 s, 1570 m, 1485 s, 1445 s, 1415 w, 1405 w, 1300 m, 1290 s, 1250 s, 1190 m, 1180 s, 1110 s, 1050 s, 1040 s, 1025 s, 1010 s, 950 s, 835 m, 800 m, 730 s, 670 s, 660 s, 645 s, 625 m, 550 s, 540 m, 455 w, 450 w, 390 m

An((-)MenO)P(S)SCH$_3$ 36a

(Film) . 2950 s, 2920 s, 2860 m, 1595 s, 1570 m, 1500 m, 1455 w, 1405 w, 1385 w, 1370 w, 1345 w, 1305 m, 1295 m, 1255 s, 1175 m, 1150 w, 1110 s, 1075 w, 1055 w, 1025 m, 1005 m, 975 s, 960 s, 930 m, 880 m, 820 m, 800 m, 770 w, 715 w, 690 s, 615 m, 540 m, 515 m, 470 w

An(α(+)FenO)P(S)SCH$_3$ 36b

(Film) . 2960 s, 2920 s, 2870 m, 2840 w, 1595 s, 1570 m, 1500 s, 1460 m, 1440 m, 1405 w, 1385 w, 1380 w, 1370 w, 1330 w, 1305 m, 1295 m,

1255 s, 1180 m, 1110 s, 1080 w, 1030 s, 1010 s, 1005 s, 990 s, 970 m, 955 w, 910 w, 895 m, 880 m, 860 w, 830 m, 800 m, 715 w, 700 w, 620 m, 550 m, 530 m

An((-)BornO)P(S)SCH$_3$ 36c

(KBr) : 2960 s, 2880 m, 2840 w, 1595 s, 1570 m, 1500 s, 1450 m, 1430 m, 1405 w, 1390 w, 1370 w, 1305 s, 1295 s, 1260 s, 1230 w, 1180 s, 1110 s, 1040 m, 1010 s, 990 s, 975 s, 950 m, 920 s, 905 s, 855 m, 830 s, 800 s, 770 m, 740 w, 715 w, 690 w, 630 sm, 620 s, 580 w, 535 s, 520 m, 500 w, 485 w, 410 w

An((S)PmeO)P(S)SCH$_3$ 36d

(Film) : 3060 w, 3030 w, 3000 w, 2940 w, 2920 w, 2840 w, 1855 s, 1595 s, 1565 m, 1500 s, 1450 m, 1430 m, 1405 w, 1350 m, 1295 m, 1260 s, 1210 m, 1180 s, 1110 s, 1080 m, 1040 s, 1025 s, 980 m, 920 w, 860 m, 830 m, 800 m, 730 m, 715 w, 690 s, 630 w, 620 m, 585 w, 540 m, 505 w

[An((-)MenO)P(S)S]$_2$ 37a

(KBr) : 2950 s, 2920 s, 2860 s, 2840 m, 1595 s, 1570 m, 1500 s, 1450 m, 1430 m, 1405 m, 1385 w, 1370 m, 1345 w, 1310 m, 1295 s, 1245 s, 1180 s, 1110 s, 1080 w, 1025 m, 1010 m, 980 s, 960 s, 940 s, 930 m, 880 m, 825 s, 800 m, 770 w, 710 m, 690 s, 610 s, 590 m, 580 s, 475 m, 400 w, 385 w

[An(α(+)FenO)P(S)S]$_2$ 37b

(KBr) : 2960 s, 2940 s, 2880 s, 2840 m, 1595 s, 1565 m, 1500 s, 1460 s, 1410 m, 1385 m, 1370 m, 1330 w, 1310 s, 1300 s, 1260 s, 1215 w, 1180 s, 1110 s, 1080 w, 1025 s, 1000 s, 980 s, 955 m, 945 m, 910 m, 895 s, 880 m, 860 m, 825 s, 800 m, 700 s, 635 w, 615 s, 540 m, 525 s, 500 m, 480 m, 450 m, 410 m, 370 w

$[An((-)BornO)P(S)S]_2$ 37c

(KBr) . 2960 s, 2880 m, 2840 w, 1590 s, 1525 m, 1500 s, 1450 m, 1440 m, 1405 w, 1390 w, 1365 w, 1305 m, 1295 m, 1260 s, 1180 m, 1110 s, 1010 s, 990 s, 975 s, 945 m, 920 m, 905 m, 870 w, 820 m, 800 m, 770 m, 710 w, 690 m, 635 w, 610 m, 580 w, 530 m, 500 w, 470 w, 420 w, 370 w

$[An((S)PmeO)P(S)S]_2$ 37d

(KBr) . 3060 w, 3030 w, 3000 w, 2959 m, 2840 w, 1760 s, 1745 s, 1595 s, 1565 m, 1500 s, 1450 m, 1435 m, 1410 w, 1350 w, 1310 m, 1295 s, 1260 s, 1210 m, 1180 m, 1110 s, 1080 m, 1020 s, 975 m, 925 w, 890 m, 870 m, 825 m, 800 m, 735 m, 690 s, 610 m, 580 m, 530 m, 500 m, 460 w, 405 w, 360 w

$[An((-)MenO)P(S)S]_3Co$ 38a

(KBr) . 2950 s, 2920 s, 2860 m, 1595 s, 1570 m, 1500 s, 1450 m, 1440 m, 1405 w, 1385 w, 1370 w, 1345 w, 1305 m, 1295 m, 1255 s, 1180 s, 1150 w, 1110 s, 1075 w, 1025 m, 1005 m, 970 s, 960 s, 930 m, 880 m, 820 s, 800 s, 660 s, 630 w, 610 m, 565 s, 520 w, 500 w, 410 w, 390 w

$[An(\alpha(+)FenO)P(S)S]_3Co$ 38b

(KBr) . 2960 s, 2920 m, 2870 m, 2830 m, 1595 s, 1670 m, 1500 s, 1460 w, 1405 w, 1390 w, 1375 w, 1360 w, 1305 m, 1295 m, 1260 s, 1180 m, 1110 s, 1025 s, 1010 s, 1000 s, 990 s, 970 m, 955 m, 940 m, 910 m, 895 m, 880 m, 860 m, 820 m, 800 s, 715 w, 700 w, 680 w, 660 m, 640 m, 610 m, 570 s, 535 w, 520 w, 410 w

$[An((-)BornO)P(S)S]_3Co$ 38c

(KBr) : 2950 s, 2880 m, 2840 m, 1595 s, 1520 m, 1500 s, 1450 m, 1440 m, 1405 w, 1390 w, 1365 w, 1305 w, 1295 m, 1255 s, 1180 s, 1110 s, 1010 s, 990 s, 975 s, 945 m, 920 m, 905 m, 870 m, 825 m, 800 s, 770 m, 740 w, 660 m, 630 w, 610 m, 580 w, 560 s, 520 w, 420 w

[An((S)PmeO)P(S)S]$_3$Co 38d

(KBr) : 3060 m, 3030 m, 3000 m, 2950 m, 2840 m, 1750 s, 1590 s, 1525 m, 1500 s, 1450 m, 1430 m, 1405 m, 1350 w, 1310 m, 1295 s, 1260 s, 1210 s, 1180 s, 1110 s, 1080 m, 1035 s, 1025 s, 980 m, 920 m, 870 m, 820 m, 800 m, 780 w, 740 m, 695 m, 660 s, 630 w, 610 m, 585 w, 555 s, 510 m, 450 w, 400 m

[An((-)MenO)P(S)S]$_3$Cr 39a

(KBr) . 2950 m, 2920 m, 2860 m, 1590 s, 1565 m, 1495 s, 1450 m, 1440 m, 1405 w, 1380 w, 1365 w, 1340 w, 1305 m, 1295 m, 1255 s, 1180 s, 1110 s, 1025 m, 1005 m, 970 s, 960 s, 930 m, 880 m, 820 m, 800 m, 660 m, 640 m, 620 m, 560 m, 545 m, 520 m, 430 w, 410 w, 390 w

[An(α(+)FenO)P(S)S]$_3$Cr 39b

(KBr) : 2950 s, 2860 m, 2840 m, 1595 s, 1570 m, 1500 s, 1460 m, 1440 m, 1405 w, 1390 w, 1380 w, 1360 w, 1330 w, 1305 m, 1290 m, 1255 s, 1180 s, 1110 s, 1025 s, 1010 s, 1000 s, 990 s, 970 m, 955 m, 940 m, 910 m, 895 m, 880 m, 860 m, 825 m, 800 m, 710 w, 680 w, 660 s, 640 m, 620 m, 570 s, 540 m, 520 m, 410 m, 370 w, 310 m

[An((-)BornO)P(S)S]$_3$Cr 39c

(KBr) . 2950 s, 2880 m, 2840 m, 1595 s, 1570 m, 1500 s, 1450 m, 1440 m, 1405 w, 1390 w, 1365 w, 1305 m, 1295 m, 1255 s, 1180 s, 1110 s, 1010 s, 990 s, 975 s, 940 m, 920 m, 900 s, 870 w, 825 m, 800 m, 770 m, 660 m, 640 m, 620 m, 580 w, 555 s, 520 m, 420 w

[An((S)PmeO)P(S)S]$_3$Cr 39d

(KBr) . 3060 m, 3010 m, 2950 m, 2900 m, 2830 m, 1755 s, 1590 s, 1570 m, 1495 s, 1450 m, 1430 m, 1400 w, 1350 w, 1300 m, 1285 s, 1250 s, 1205 m, 1175 s, 1155 m, 1100 s, 1080 m, 1045 s, 1025 s, 975 m, 950 m, 900 w, 870 w, 825 s, 810 s, 790 s, 770 w, 725 s, 715 m, 680 s, 640 m, 625 s, 580 m, 545 s, 520 m, 450 m, 390 m

6.8. Massenspektren [a]

[An((-)MenO)P(S)S]$_2$Ni 5a
m/z (I_{rel}) = 772 (1, $[M]^{+\cdot}$), 636 (1), 499 (8), 497 (9), 221 (51), 187 (33), 138 (31), 139 (12), 123 (12), 95 (100), 81 (60)

[An(α(+)FenO)P(S)S]$_2$Ni 5b
m/z (I_{rel}) = 768 (15, $[M]^{+\cdot}$), 634 (15), 499 (80), 497 (100), 220 (23), 187 (18), 155 (23), 93 (42), 81 (45)

[An((-)BornO)P(S)S]$_2$Ni 5c
m/z (I_{rel}) = 768 (10, $[M]^{+\cdot}$), 634 (10), 499 (30), 497 (45), 220 (32), 187 (28), 136 (39), 121 (46), 93 (100), 81 (50)

An((-)MenO)P(S)SNHEt$_3$ 13a
m/z (I_{rel}) = 358 (1), 221 (100), 187 (51), 81 (80)

An(α(+)FenO)P(S)SNHEt$_3$ 13b
m/z (I_{rel}) = 357 (10), 220 (90), 187 (70), 137 (55), 93 (20), 86 (199), 81(80)

An((-)BornO)P(S)SNHEt$_3$ 13c
m/z (I_{rel}) = 357 (2), 220 (92), 187 (69), 137 (62), 86 (100), 81 (92)

An((S)PmeO)P(S)SNMe$_4$ 22c
m/z ($I_{rel.}$) = 382 (4), 336 (17), 201 (36), 149 (37), 121 (59), 91 (100), 58 (50)

[An((S)PmaO)P(S)S]NMe$_4$ 25
m/z ($I_{rel.}$) = 361 (81), 360 (30), 169 (58), 147 (31), 91 (23), 77 (21), 58 (40), 57 (100)

An((-)MenO)P(S)SCH$_3$ 36a
m/z (I_{rel}) = 372 (1, $[M]^{+\cdot}$), 236 (12), 235 (100), 218 (49), 187 (42), 83 (11), 81 (6), 55 (17)

---

[a] Bezüglich der verwendeten Abkürzungen, siehe Abkürzungsverzeichnis S.175

An(α(+)FenO)P(S)SCH$_3$ 36b
m/z (I_{rel}) = 370 (11, $[M]^{+\cdot}$), 32 (51), 235 (65), 220 (67), 203 (53), 187 (100), 173 (62)

An((−)BornO)P(S)SCH$_3$ 36c
m/z (I_{rel}) = 370 (6, $[M]^{+\cdot}$), 235 (36), 234 (100), 187 (68), 137 (28), 136 (13), 81 (63)

An ((S)PmeO)P(S)SCH$_3$ 36d
m/z (I_{rel}) = 370 (7), 235 (30), 234 (100), 187 (75), 137 (30), 81 (55)

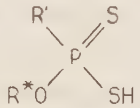
[An((−)MenO)P(S)S]$_2$ 37a
m/z (I_{rel}) = 714 (1.5, $[M]^{+\cdot}$), 374 (15), 326 (25), 221 (50), 187 (100), 83 (27), 81 (15)

[An(α(+)FenO)P(S)S]$_2$ 37b
m/z (I_{rel}) = 710 (14, $[M]^{+\cdot}$), 511 (11), 502 (9), 374 (25), 324 (50), 220 (36), 187 (54), 81 (100)

[An((−)BornO)P(S)S]$_2$ 37c
m/z (I_{rel}) = 710 (2, $[M]^{+\cdot}$), 499 (12), 497 (21), 391 (26), 220 (61), 187 (61) 137 (100), 93 (38), 81 (100)

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden durch Reaktion enantiomerenreiner Hydroxylkomponenten mit 4-Methoxyphenylperthiophosphonsäureanhydrid die chiralen Dithiophosphonsäureester 3a-d und daraus die entsprechenden Triethyl- bzw. Tetramethylammoniumdithiophosphonate dargestellt.

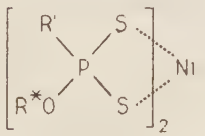


3

R' = 4-Methoxyphenyl

3	a	b	c	d
R*	(-)Menthyl	α(+)Fenchyl	(-)Bornyl	(S)Methoxycarbonyl-phenyl-methyl

Die Dithiophosphonsäureester 3 sowie deren Ammoniumsalze unterliegen mit niederen Alkoholen einer säurekatalysierten Umesterung in die entsprechenden O-Alkyl-4-methoxyphenyl-dithiophosphonsäureester bzw. -dithiophosphonate, wobei die chirale Esterkomponente ohne Verlust ihrer optischen Aktivität abgespalten wird. Aus den Ammoniumsalzen lassen sich mit Nickelchlorid die planaren Nickel(II)komplexe 5a-d herstellen.



5

R' = 4-Methoxyphenyl

5	a	b	c	d
R*	(-)Menthyl	α(+)Fenchyl	(-)Bornyl	(S)Methoxycarbonyl-phenyl-methyl

Mittels kalorimetrischer und UV-VIS-spektroskopischer Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß die Nickel(II)komplexe 5a,b und d (+)- bzw (-) -Ephedrin enantiospezifisch unter Bildung oktaedrischer Diaddukte anlagern.

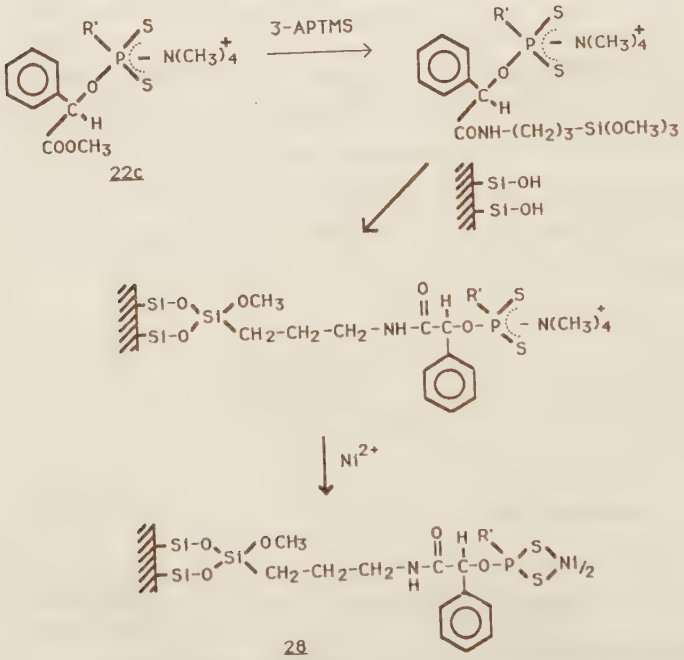
Die kalorimetrischen Messungen ergaben für diese Komplexe eine signifikante Differenz der Diadduktbildungsenthalpien, wobei $\Delta(\Delta H)_2 = |\Delta H_2^{(+)} - \Delta H_2^{(-)}|$ als Maß für die Enantiospezifität angesehen wurde.

$$NiL^*_2 + 2B^{(+)} \rightleftharpoons NiL^*_2B^{(+)}_2 \qquad \Delta H_2^{(+)}$$

$$NiL^*_2 + 2B^{(-)} \rightleftharpoons NiL^*_2B^{(-)}_2 \qquad \Delta H_2^{(-)}$$

Die UV-VIS-spektroskopischen Messungen zeigten darüber hinaus, daß die negativere Diadduktbildungsenthalpie auch der größeren Stabilitätskonstanten β_2 im Falle der beiden vorstehenden Adduktbildungsreaktionen entsprach.

Es wurde nun versucht, diese Enantiospezifität der Adduktbildung für die chromatographische Trennung racemischer Lewis-Basen auszunutzen. Ausgehend vom Tetramethylammoniumsalz 22c, wurde nach folgendem Schema ein optisch aktiver Nickel(II)komplex über einen "Spacer" an Silicagel gebunden.



22c

28

R' ≡ 4-Methoxyphenyl , 3-APTMS ≡ 3-Aminopropyltrimethoxysilan

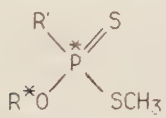
Auf diese Weise konnte bei dem chiralen Trägermaterial 28 eine maximale Belegungsdichte von ca. 180 µmol Nickel(II)komplex/g erreicht werden. Untersuchungen zur Enantioselektivität von 28 gegenüber racemischem 3- bzw. 4-(2-Butyl)pyridin nach der "batch"-Methode ergaben, daß in beiden Fällen bevorzugt das (-)Enantiomere adsorbiert wird, das anschließend durch Elution mit Methanol vom Träger desorbiert werden kann. Allerdings war die dabei erzielte optische Ausbeute im Falle beider Basen nur sehr gering und daher nicht ausreichend, um eine flüssigchromatographische Racemattrennung zu erreichen. Außerdem wurde deutlich, daß die Monoadduktbildung gemäß

$$NiL^*_2 + B^{(+)} \rightleftharpoons NiL^*_2B^{(+)} \qquad \Delta H_1^{(+)}$$

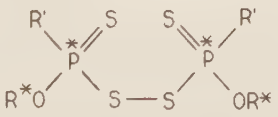
$$NiL^*_2 + B^{(-)} \rightleftharpoons NiL^*_2B^{(-)} \qquad \Delta H_1^{(-)}$$

einen großen Einfluß auf den Trenneffekt hatte. Wie die UV-spektroskopische Bestimmung der Reaktionsenthalpien für die Monoadduktbildung ergab, erfolgt diese jedoch kaum noch enantiospezifisch.

Aus den Ammoniumsalzen der optisch aktiven Dithiophosphonsäureester 3 wurden des weiteren die S-Methylester 36 und die Disulfane 37 hergestellt, bei deren Bildung ein bzw. zwei chirale Zentren am Phosphor entstehen. Es wurde untersucht, ob die chiralen Substituenten R* hierbei die Diastereomerenbildung im Sinne einer asymmetrischen Induktion beeinflussen.



36

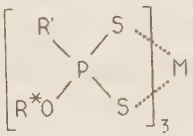


37

R' = 4-Methoxyphenyl

36,37	a	b	c	d
R*	(-)Menthyl	α (+)Fenchyl	(-)Bornyl	(S)Methoxycarbonyl-phenyl-methyl

Es zeigte sich, daß bei den Disulfanen 37 die molaren Verhältnisse der drei möglichen Diastereomere signifikant vom statistischen Verhältnis abweichen. Bei den S-Methylestern 36 hingegen konnte keine nennenswerte Diastereoselektivität der Bildungsreaktion festgestellt werden.



38 M ≡ Co^{III}

39 M ≡ Cr^{III}

R' = 4-Methoxyphenyl

38,39	a	b	c	d
R*	(-)Menthyl	α (+)Fenchyl	(-)Bornyl	(S)Methoxycarbonyl-phenyl-methyl

Für die Tris-chelatkomplexe 38 und 39 konnte anhand der aus den ORD-Spektren erhaltenen Cottoneffekte die bevorzugte Bildung von Δ- bzw Λ-Konfiguration nachgewiesen werden.
Die Mutarotation der Chrom(III)komplexe 39 in Lösung führt beim Komplex 39c bemerkenswerterweise zu einer Umkehrung der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Δ- und Λ-Form.

Die Konstitution der erstmals in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen wurde durch Elementaranalysen und soweit möglich durch die Ergebnisse magnetischer, osmometrischer, elektrochemischer und spektroskopischer Messungen (^{31}P-, ^{1}H-NMR, UV, IR, ORD, MS) erhärtet.

8. Literaturverzeichnis

1) V. Schurig; Angew. Chem. 96, 733 (1984)

2) C. Dagliesh; J. Chem. Soc. 137, 3940 (1952)

3) G. Gübitz; GIT Supplement 4, 6 (1985)

4) V. Schurig; Chromatographia 13, 263 (1980)

5) a) A. Judat; Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1964
b) W. Kuchen, A. Judat; Chem. Ber. 100, 991 (1967)

6) S.E. Livingstone, A.E. Mihkelson; Inorg. Chem. 9, 2545 (1970)

7) K. Diemert, W. Kuchen; Chem. Ber. 104, 2592 (1971)

8) J. Delventhal, H. Keck, W. Kuchen; J. Chrom. 95, 238 (1974)

9) W. Kuchen, R. Philipp; Z. Anorg. Allg. Chem. 443, 241 (1978)

10) J.R. Wasson, G.M. Woltermann, H.J. Stoklosa;
Fortsch. Chem. Forsch. 35, 65 (1973) und dort zitierte Literatur

11) E.W. Hoffmann; Dissertation, Universität Düsseldorf 1981

12) R. Nilges; Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1983

13) R. Stephan; Dissertation, Universität Düsseldorf 1985

14) R. Stephan; Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1981

15) G.M. Woltermann; V.D. Durante; Inorg. Chem. 22, 1954 (1983)

16) K.H. Worms, M. Schmidt-Dunker; in: G.M. Kosolapoff, L. Maier (Hsgr.);
Organic Phosphorus Compounds Vol.7, New York 1976

17) J. Chupp, P.E. Newallis; J. Org. Chem. 27, 3832 (1962)

18) L. Maier; in: M. Grayson, E.J. Griffith (Hsgr.);
Topics in Phosphorus Chemistry Vol.10, New York 1980

19) R. Shabana, A.A. El-Barbary, N.M. Yousif, S.-O. Lawesson;
Sulfur Lett. 2, 203 (1984)

20) J.P. Fackler, L.D. Thompson; Inorg. Chim. Acta 48, 45 (1981)

21) K. Diemert; Dissertation, Universität Düsseldorf 1972

22) S. Gürtzgen; Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1983

23) D.R. Lorenz, D.K. Johnson, H.J. Stoklosa, J.R. Wasson; J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 1184 (1974)

24) D. Reinhardt, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1982

25) IUPAC; Nomenclature of Organic Compounds, Section A, B and C, London 1971

26) W. Liebscher (Hsgr.); Handbuch zur Anwendung der Nomenklatur organisch-chemischer Verbindungen, Berlin 1979

27) R.S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog; Angew. Chem. 78, 413 (1966)

28) L.C. Cross, W. Klyne (IUPAC); Pure Appl. Chem. 45, 11 (1976)

29) O.N. Grishina, I.A. Elfimova; Zhur. Obsh. Khim. 40, 579 (1970)

30) A.J. Kirby, S.G. Warren; in: C. Eaborn, N.B. Chapman (Hsgr.); Reaction Mechanism in organic Chemistry, Amsterdam 1967

31) H.R. Christen; Grundlagen der Organischen Chemie, Frankfurt a.M. 1972

32) R.F. Hudson; Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry, London 1965

33) R.W. Taft; in: M.S. Newman; Steric Effects in Organic Chemistry, New York 1956

34) R.W. Hoffmann; Aufklärung von Reaktionsmechanismen, Stuttgart 1976

35) C.K. Jørgensen; Acta Chem. Scand. 17, 533 (1963)

36) a) J.D. Lebedda, R.A. Palmer; Inorg. Chem. 11, 484 (1972)
b) J.D. Lebedda, R.A. Palmer; Inorg. Chem. 12, 108 (1973)

37) G. Cuillo, A. Sgamellotti; Z. Phys. Chem. 100, 67 (1976)

38) J. Lewis, R.G. Wilkins; Modern Coordination Chemistry, New York 1960

39) W. Kuchen, H. Keck; Z. Naturforsch. 31b, 442 (1976) und dort zitierte Literatur

40) A. Cotton; Ann. Chim. Phys. 7, 8 (1896)

41) G. Snatzke; Chem. i. u. Zt. 15, 78 (1981)

42) J.P. Fackler, L.D. Thompson; Inorg. Chim. Acta 48, 45 (1981)

43) W. Kuchen, R. Uppenkamp; Z. Naturforsch. 35b, 239 (1980)

44) H. Günther; NMR-Spektroskopie, Stuttgart 1973

45) H. Wunderlich, H.G. Wussow; Acta Cryst. B35, 750 (1979)

46) H. Hartung; Z. Chem. 7, 241 (1967)

47) a) A. Sgamellotti, C. Furlani; F. Magrini; J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 2655 (1968)
b) G. Ciullo, F. Furlani, L. Sestili, A. Sgamellotti; Inorg. Chem. Acta 5, 489 (1971)

48) M. Nanjo, T. Yamasaki; J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 2411 (1970)

49) a) R.L. Carlin, J.S. Dubnoff, W.T. Huntress; Proc. Chem. Soc. 1964, 228
b) R.L. Carlin, D.B. Losee; Inorg. Chem. 9, 2087 (1970)

50) H.E. Francis, G.L. Tincher, W.F. Wagner, J.R. Wasson, G.M. Woltermann; Inorg. Chem. 10, 2620 (1971)

51) C.P. Bhasin, G. Srivastava, R.C. Mehrota; Inorg. Chim. Acta Lett. L131 (1983)

52) R. Micu-Semeniuc, L. Silaghi-Dumitrescu, I. Haiduc; Inorg. Chim. Acta 17, 5 (1976)

53) a) R.N. Mukherjee, M.S. Venkateshan, M.D. Zingde; J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 1043 (1974)

53) b) R.N. Mukherjee, M.S. Venkateshan;
J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 917 (1976)
c) R.N. Mukherjee, M.S. Venkateshan, M.D. Zingde;
Ind. J. Chem. 14A, 54 (1976)

54) H.F. Mahler; Dissertation, Universität Düsseldorf 1978

55) B. Koppenhoefer, E. Bayer; Chromatographia 19, 123 (1984)

56) G.M. Barrow; Physikalische Chemie, Wien 1979

57) G. Kortüm; Einf. i. d. chemische Thermodynamik, Göttingen 1972

58) R. Philipp; Dissertation, Universität Düsseldorf 1977

59) W. Hemminger, G. Höhne;
Grundlagen der Kalorimetrie, Weinheim 1979

60) A. Weiss, H. Witte; Magnetochemie, Weinheim 1973

61) H.B. Kagan; Organische Stereochemie, Stuttgart 1977

62) K.K. Unger; Porous Silica, J. Chrom. Library Vol.16, Amsterdam 1979

63) V. Meyer; Praxis der Hochdruckflüssigchromatographie,
Frankfurt a.M. 1984

64) C. Eaborn, R.W. Bott; in: A.G. MacDiarmid (Hsgr.); Organometallic
Compounds of Group IV Elements Vol.1, New York 1968

65) C.R. Lowe, P.D.G. Dean; Affinity Chromatography, London 1974

66) R.A. Cherkasov, G.A. Kutyrev, A.N. Pudovik;
Tetrahedron 41, 2567 (1985)

67) B.S. Pedersen, S. Scheibye, K. Clausen, S.-O. Lawesson;
Bull. Soc. Chim. Belg. 87, 293 (1978)

68) E. Müller (Hsgr.); Houben-Weyl, Methoden d. org. Chemie 11/2, 623,
Stuttgart 1958

69) E.S. Gould; Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie,
Weinheim 1971

70) F. Mikes, G. Boshardt, E. Gil-Av; J. Chrom. 122, 205 (1976)

71) H.W. Pirkle, D.W. House, J.M. Finn; J. Chrom. 192, 143 (1980)

72) H.H. Weetall; Biochim. Biophys. Acta 212, 1 (1970)

73) L. Horner, F. Schuhmacher; Lieb. Ann. Chem. 1976, 633

74) H.G. Kicinski, A. Kettrup; Fres. Z. Anal. Chem. 316, 39 (1983)

75) T.M. Mason; Lab. Pract. 33, 13 (1984)

76) A.B.P. Lever; Inorganic Electronic Spectroscopy, Amsterdam 1984

77) S.V. Larionov, L.A. Il'ina, V.E. Taraban'ko, L.A. Patrina;
Zh. Neorg. Khim. 20, 1812 (1976)

78) B.B. Corson, R.A. Dodge, S.A. Harris, J.S. Yeaw;
Org. Synth. Coll. Vol.1, 336 (1941)

79) P. Newman; Optical Resolution Procedures for chemical Compounds,
Vol.1, New York 1978

80) D. Tatone, T.C. Dich, R. Nacco, C. Botteghi;
J. Org. Chem. 40, 2987 (1975)

81) A.A.G. Tomlinson, C. Furlani; Inorg. Chem. Acta 3, 487 (1969)

82) C.K. Jørgensen; Inorg. Nucl. Chem. 24, 1571 (1962)

83) H.A. Benesi, J.H. Hildebrand; J. Am. Chem. Soc. 71, 2703 (1949)

84) H.H. Perkampus; UV-Spektroskopie und ihre Anwendung, Berlin 1986

85) K. Sakata, M. Hashimoto, H. Yoshino; Inorg. Chim. Acta 99, 231(1985)

86) J. Juffernbruch, H.H. Perkampus;
Spectrochim. Acta A 39A, 1093 (1983)

87) J. Angus, G.M. Woltermann, W.R. Vincent, J.R. Wasson;
J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 3041 (1971)

88) C. Furlani; Coord. Chem. Revs. 3, 141 (1968)

89) M. Ciampolini; Structure and Bonding 6, 52 (1969)

90) P.S. Shetty, Q. Fernando; J. Am. Chem. Soc. 92, 3964 (1970)

91) IUPAC; Pure Appl. Chem. 28, 75 (1971)

92) K.N. Raymond; K. Abu-Dari, S.R. Sofen; in: B.E. Douglas, Y. Saito (Hsgr.), Stereochemistry of optically acitiv Transition Metal Compounds, ACS-Symposion, Washington D.C. 1980

93) C.J. Hawkins; Absolute Configuration of Metal Complexes, New York 1971

94) K. Sasse, in: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie 12/2, Stuttgart 1964

95) D.E. Ailman, J.R. Magee; in: G.M. Kosolapoff, M. Maier; Organic Phosphorus Compounds Vol.7, New York 1976

96) W. Kuchen, H.F. Mahler; Phosphorus Sulfur 8, 139 (1980)

97) a) H.U. Rudel, J.M. Boyle; A.P. 2523146 (1947), Standard Oil Co., C.A. 45, 1157 h
b) R.M. Dean, E.P. Cashman; A.P. 2523147 (1948), Standard Oil Co., C.A. 45, 1157 i

98) J. Mathow; Dissertation, Universität Düsseldorf 1984

99) V.V. Ovchinnikov, A.R. Garifzyanov, R.A. Cherasov, V.F. Toropova; Zhur. Obsh. Khim. 50, 67 (1980)

100) M.H. Braun; Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1979

101) T. Bürer; Helv. Chim. Acta 46, 2388 (1963) und dort zitierte Literatur

102) A.J. Mc Cafferty, S.F. Mason, R.E. Ballard; J. Chem. Soc. London 1965, 2883 und dort zitierte Literatur

103) Y. Saito; in: in: B.E. Douglas, Y Saito (Hsgr), Stereochemistry of optically acitiv Transition Metal Compounds, ACS-Symposion, Washington D.C. 1980

104) J.D. Lebedda, R.A. Palmer; Inorg. Chem. 10, 2704 (1971)

105) A.A.G. Tomlinson; J. Chem. Soc. A, 1971, 1409

106) L.L. Constanzo, I. Fragala, S. Giuffrida, G. Condorelli; Inorg. Chim. Acta 28, 19 (1978)

107) B.N. Figgins, J. Lewis; in: J. Lewis, R.G. Wilkins (Hsgr.); Modern Coordination Chemistry, New York 1960

108) H.L. Schläfer, G. Gliemann; Einf. i. d. Ligandenfeldtheorie, Frankfurt a.M. 1980

109) H. Krebs, W. Schuhmacher; Z. Anorg. Allg. Chem. 344, 187 (1966)

110) C.J. O'Connor; Progr. Inorg. Chem. 29, 203 (1982)

111) E. Schlek, A. Dosza; Z. Anal. Chem. 86, 81 (1931)

112) G.O Müller; Lehrbuch der angewandten Chemie Bd.3, Leipzig 1971

113) E. Merck; Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, Darmstadt 1979

114) H.Z. Lecher, R.A. Greenwood, K.C. Whitehouse, T.H. Chao; J. Am. Chem. Soc. 78, 5018 (1956)

115) S.F. Acree; Chem. Ber. 37, 2764 (1904)

116) E. Gildemeister, F. Hoffmann; Die Ätherischen Öle Bd.3b, Berlin 1962

117) F. Richter (Hsgr.); Beilsteins Handbuch der organischen Chemie Bd.10, Systnr. 1071, Berlin 1949

9. Anhang a) Verzeichnis der im Text abgebildeten Strukturformeln:

Verbindungsnr.	Seite	Verbindungsnr.	Seite
1	2	20	45
1a-c	5, 25	21	45
2	2	22a-c	46, 54
3a-c	5, 11	22c	56
3d	6, 43, 44, 45	23a-c	54
3a-d	10	24	55
4	4	25	56, 58
5a-c	5, 19	26	57
5d	6, 49	27	58, 65
6	6, 41, 44	28	60, 65
7	8, 17, 30	30	65, 66
8	8, 17, 30	31	65
9	9, 17, 30	32	65
10	9	33	66
11	9	34	70
13a-c	13	35	70
15	26	36a-d	90
16	40	37a-d	91
18	43	38a-d	104
19	43	39a-d	108

b) Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen :

An	4-Methoxyphenyl (oder Anisyl)
3-APTMS	3-Aminopropyltrimethoxysilan
Born	(-) Bornyl
Fen	α (+) Fenchyl
Men	(-) Menthyl
Pma	(S) N-Propylcarbamid-phenyl-methyl
Pme	(S) Methoxycarbonyl-phenyl-methyl

Allen Institutsangehörigen, die durch ihre tatkräftige Hilfe und unermüdliche Diskussionsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt Frau A. Gatzka für ihre engagierte Hilfe bei den präparativen und analytischen Arbeiten.

Lebenslauf

1. November 1955	Geburt in Büttgen als Sohn des Friseurmeisters Jakob Nilges und seiner Ehefrau Henriette, geb. Kofferath
1962 - 1966	Kath. Grundschule in Büttgen
1966 - 1971	Städt. Realschule für Jungen in Neuss
1971 - 1974	Staatl. Quirinus-Gymnasium in Neuss
10. Juni 1974	Reifezeugnis
1974 - 1976	Wehrdienst beim FmBtl. 810 in Wuppertal
Oktober 1976	Beginn des Studiums der Chemie an der Universität Düsseldorf
Oktober 1979	Diplomvorprüfung
Oktober 1982	Diplomhauptprüfung
24. Juni 1983	Diplomzeugnis
Juli 1983 - März 1984	Wissenschaftliche Hilfskraft im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf
ab April 1984	Wissenschaftlicher Angestellter im selben Institut und Anfertigung dieser Dissertation

Familienstand: verheiratet

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606